

309.026

A MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ  
INTÉZETÉNEK

# *Közleményei*



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

**3.** SZÁM × BUDAPEST, 1959

2







# TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. Tüdős F.-Fürst V.-né-Azóri M.: Sztírol polimerizációjának inhibálása stabilis szabad gyökökkel .....	3
2. Szántó I.-Vasrányi Gy.-Holly S.-Szathmáry J.-Gál K.: Allilvegyületek polimerizációja. Diallilacetálok polimerizációs mechanizmusa .....	19
3. Tétényi P.: Az adszorpciós koeficiensek meghatározásának kinetikus módszeréről .....	27
4. Nagy F.-Dobis O.-Litván G.-Tóth I.: Hig oldatok mólkonzentrációjának és molekuláris állapotának vizsgálata izoterm desztillációval.II. ....	35
5. Varsányi Gy.-Holly S.-Szathmáry J.: Dihalogénbenzolok normál rezgéseinek leszarmaztatása a benzol megfelelő normál rezgéseiből .....	45
6. Messmer A.-Krasznai I.: A 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátról .....	67
7. Mlinkó S.: <sup>14</sup> C-vel jelzett szerves vegyületek széntartalmának és aktivitásértékének meghatározása gázfázisban proporcionális számlálócsőben .....	73
8. Palágyi T.: Ezüst-cink akkumulátorok vizsgálata radioaktív izotópokkal. /Előzetes közlemény/ .....	87
9. Ötvös L.-Márton J.-Meisel T.-né: Vizsgálatok radioaktív ecetsavanhidriddel. I. A Dakin-West reakció mechanizmusáról .....	89
10. Ötvös L.-Márton J.-Meisel T.-né: Vizsgálatok radioaktív ecetsavanhidriddel. II. Aromás izocianátok és savanhidridek között lefolyó reakció mechanizmusának vizsgálata .....	95
11. Ötvös L.-Dutka F.-Tüdős F.-né: Vizsgálatok radioaktív ecetsavanhidriddel. III. Izotop kicserélődési reakciók tanulmányozása karbonsavészterekkel és karbonsavamidokkal .....	99



12. Ötvös L.-Noszkó H.L.: A ketonképződés mechanizmusának vizsgálata $^{14}\text{C}$ -homokámforsav felhasználásával .....	109
13. Noszkó H.L.-Ötvös L.: Nitril-karboxil-csere tanulmányozása radiószénrel .....	115
14. Márton J.: $[5-^{14}\text{C}]$ -2,3,5-trifeniltetrazoliumklorid (TTC) és $[5,5'-\text{di-}^{14}\text{C}]$ -2,2',5,5'-tetrafenil-3,3' (3,3-dimetoxi-4,4' difenil) ditetrazoliumklorid (tetrazoliumkék; BT.) szintézise ...	119
15. Márton J.-Gosztonyi T.-Weisz P. dr.: Cortocoszteroidok papirkromatográfiás meghatározása $^{14}\text{C}$ -vel jelzett tetrazóliumsók felhasználásával .....	125
16. Noszkó H.L.-Márton J.: $^{14}\text{CO}_2$ aktivitásának mérése GM-tartományban belső töltésű csővel .....	131
17. Mester L.-Meisel T.-né: Formazánkelátok nehézfémkomplexeiről ..	137
18. Putirszkaja G.V.-: Vizben oldható stabilis szabad gyök szintézise. /Előzetes közlemény/ .....	143
19. Putirszkaja G.V.-Csernova A.I.-Matus L.-né: Viz radiolizisekor keletkező szabad gyökök közvetlen mennyiségi meghatározása stabilis szabad gyök segítségével. /Előzetes közlemény/ .....	147



## Makromolekuláris Osztály Közleményei

Vezető: Tüdős Ferenc  
a kém.tud.kandidátusa

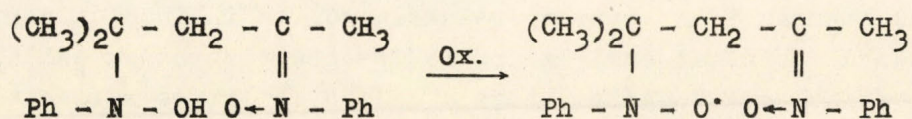
### SZTIROL POLIMERIZÁCIÓJÁNAK INHIBIÁLÁSA STABILIS SZABAD GYÖKÖKKEL

Tüdős Ferenc, Füst Vilmosné, Azori Mária

A szabad gyökös polimerizációs folyamatok inhibíciókinetikai vizsgálatának fő célja az iniciálási sebesség meghatározása. Ilyen vizsgálatokhoz igen sok olyan vegyületet használtak, amelyek szabad gyökökkel könnyen reagálnak, mint pl. különböző chinonokat, aromás nitrovegyületeket stb. E vegyületek alkalmazását azonban megnehezíti az a körülmény, hogy nem ismeretes eleve a szabad gyök és az inhibitor reakciójának pontos sztöchiometriája. A nehézség kiküszöbölése céljából különböző stabilis szabad gyököket próbáltak inhibitoroként alkalmazni, mint pl. trifenilmetilt /1/ és difenilpikrihidrazilt (DPPH) /2,3/. A ma ismert nagyszámu stabilis szabad gyök közül azonban csak a DPPH tett szert nagyobb népszerűsége néhány előnyös tulajdonsága (rendkívül nagy stabilitás, oxigén iránti érzéketlenség) miatt.

A DPPH-val végzett további vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy azon monomerek esetén, amelyek polimerizációjára nitrovegyületek retardálólag hatnak, a DPPH nem használható kvantitatív mérésekre /2/, /4/, minthogy az inhibíciós periódus eltelte után erős retardálás észlelhető. Nagyobb DPPH-koncentrációnál a retardáló hatás olyan nagyfoku, hogy polimerizációsebeségi adatokból már nem is határozható meg az inhibíciós periódus hossza, mindössze a reakcióelegy színváltozása alapján lehet arra következtetni /5/.

A Banfield-féle szabad gyököt /6/, amelyet a fenil-hidroxilamin-aceton kondenzációs reakció termékének /I/ oxidálásával lehet előállítani:



I.

II.

Bevington és Ghanem /7/ próbálták sztirol és metilmetakrilát polimerizációjának vizsgálatában alkalmazni. E szerzők kísérletei szerint /II/ alkalmazása esetén az inhibíciós periódus után nem észlelhető retardálás. Kvantitatív



mérések céljára azonban mégsem találják /II/-t megfelelőnek, minthogy adataik szerint egy polisztiril-gyök lekötésére változó mennyiségű, 1,18-1,60 inhibitorgyök szükséges. E jelenség értelmezésére Bevington és Ghanem feltételezték, hogy a vizsgálat körülményei között /II/ egy része elbomlik.

A sztírol DPPH-val inhibiált termopolimerizációjának vizsgálata során azt találtuk /8/, hogy a DPPH az inhibíciós reakción kívül még egy pszeudomonomolekuláris mellékreakcióban is részt vesz és így szintén nem 1:1 arányban reagál a polisztiril-gyökökkel. Az alábbi vizsgálatok egyik célja, hogy eldöntsük, nem valamilyen hasonló mellékreakció okozta-e a Bevington és Ghanem által észlelt sztöchiometriai anomáliát is.

A DPPH-s vizsgálatokban észlelt retardáló hatás csökkentése céljából megpróbáltunk a DPPH-nál kevesebb nitrocsoportot tartalmazó trifenilhidrazil származékokat szintetizálni. E munka során sikerült az 1,1-difenil-2-(2,4-dinitrofenil)-hidrazilt /9/ és az 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazilt előállítani. Ez utóbbi (a továbbiakban DPDH) ugyanolyan stabilisnak bizonyult, mint a DPPH és így alkalmasnak ígérkezett polimerizációkinetikai vizsgálatokra. A DPDH-val végzett méréseinkről számolunk be ezen közlemény második felében.

### K i s é r l e t i r é s z

A /II/ gyök stabilitásának vizsgálatára vonatkozó méréseink /9/ azt mutatták, hogy a gyök stabilitása jelentős mértékben függ a tisztaságától. Ezért az /I/ kondenzációs terméket, amelyet /6/ előírásai szerint állítottunk elő, igyekeztünk a lehető legenyhébb körülmények között oxidálni. E célra ólomdioxid jobbnak bizonyult, mint az eredeti előírás szerinti ammóniás ezüstkomplex.

Az előállítás pontos menete a következő volt: 2,96 g /I/ (0,01 mól) 15-20 ml p.a. benzolos oldatát 7 g finoman elporított ólomdioxiddal ráztuk. A benzolos oldat néhány percen belül intenzív sárga színű lett. 30 perc múlva az oldatot szűrtük és 75 ml ligoint adtunk hozzá, majd az oldatot vákuumban 20 ml-re bepároltuk, olyan nyomáson, hogy a hőmérséklet ne emelkedjen 30 °C fölé. Az így kapott anyag kitűnően kristályosodott és általában már desztilláció közben kivált. A besűrített oldatot 0 °C-ra hűtöttük, a kivált kristályokat szűrtük és vákuumban szárítottuk. A kapott anyag oldata aszkorbinsavval redukálva szintelen. E szabad gyök redox-potenciálja meglehetősen alacsony; hidrochinonnal nem reagál, di-terc-butilhidrochinonnal vagy durohidrochinonnal azonban igen gyorsan redukálható. Az inhibíciós periódus Bevington és Ghanem /7/ által észlelt rövidülésének tisztázása céljából első sorban azt kívántuk megvizsgálni, hogy a /II/ stabilitása kielégítő-e kinetikai célokra. Előző vizsgálataink /9/ szerint 80-90 °C hőmérsékleten, levegő jelenlétében /II/ néhány óra alatt elbomlik autokatalitikus jellegű kinetika szerint (l. ábra, a/ görbe). Az a tény, hogy a bomlás autokatalitikus jelle-

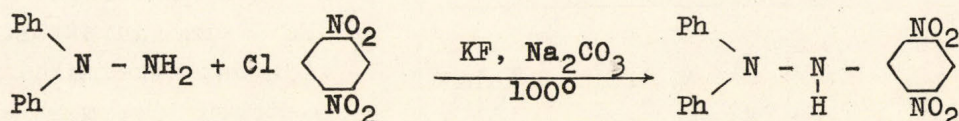


gü, arra mutat, hogy ilyen körülmények között nem a szabad gyök diszproporcionálódása játszódik le, hanem oxidatív jellegű bomlással van dolgunk. Valóban, nitrogén-atmoszférában végzett kísérletnél nem találtunk bomlást 80 C°-on 5 óra alatt sem (1. ábra, b/ görbe).

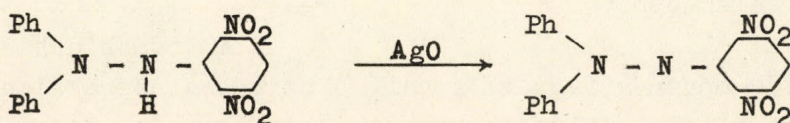
A /II/ bomlási sebessége a hőmérséklet csökkenésével rohamosan csökken: 50 C°-on sem nitrogén, sem levegő jelenlétében nem észleltünk bomlást 30 óra alatt.

Ezen vizsgálatok alapján világos, hogy a Bevington és Ghanem /7/ által észlelt sztöchiometriai anomália nem értelmezhető /II/ bizonyos mértékű bomlásával, minthogy nitrogén atmoszférában még magasabb hőmérsékleten sem észlelhető számottevő bomlás.

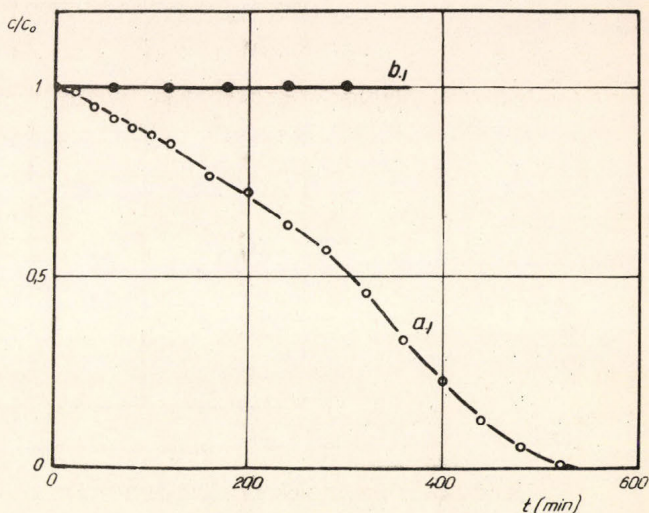
Az 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazint a következő reakció útján szintetizáltuk:



A kapott hidrazin analízise jól egyezik az elméleti értékekkel. Színe narancsvörös,  $\text{Op} = 138^\circ\text{C}$ . A vegyület oxidálása révén eljutottunk a DPDH-hoz:



Ez az anyag csillogó fekete kristályokból áll és a DPPH-től eltérően nem tartalmaz oldószert. Organikus oldószerekben ibolyaszínnel oldódik. Benzolos oldata levegő jelenlétében 80 C°-on a bomlás legcsekélyebb jelét sem mutatta, mint az 1. táblázat adataiból megállapítható.



1. ábra

A Banfield-féle gyök stabilitásának vizsgálata 80 C°-on:

a/ levegő jelenlétében,

$$C_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit és}$$

b/ nitrogén-atmoszférában,

$$C_0 = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/lit.}$$

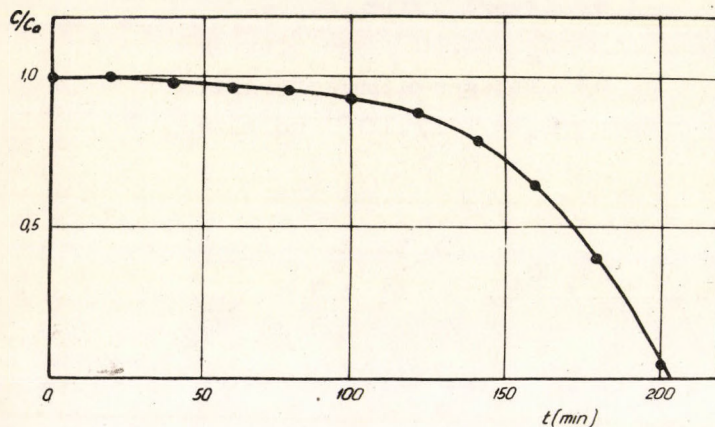


## 1. táblázat

DPDH stabilitásának vizsgálata 80 °C-on benzolban fotometrikusan.

t(h)	E <sub>t</sub>	
	S 66	S 72
0	1,115	0,458
1	1,111	0,452
5	1,114	0,453
7	1,108	0,451
9	1,106	0,452
10	1,101	0,448
12	1,101	0,448
14	1,102	0,448
16	1,101	0,448

Redukálószerekkel (hidrochinon, aszkorbinsav) lassabban reagál, mint a DPPH. A DPDH benzolos oldata jól definiált hiperfinom szerkezetű paramágneses rezonancia-spektrumot ad. A DPDH szintézisére és további vizsgálatára egy későbbi közleményben visszatérünk.



2. ábra

A DPDH sztirolos oldatának stabilitása levegő jelenlétében

A vizsgálatainkhoz használt sztirol monomert a korábban leírt módon [10] tisztítottuk. A vizsgálandó reakcióelegyet levegő jelenlétében állítottuk össze, majd a dilatometereket azonnal -80 °C-ra hűtöttük. Ezt az eljárást alkalmazhattuk DPDH esetében is, mert ellenőrző vizsgálataink szerint - a DPPH-től eltérően [5] - levegő jelenlétében sem reagál a sztirollal azonnal (2. ábra).

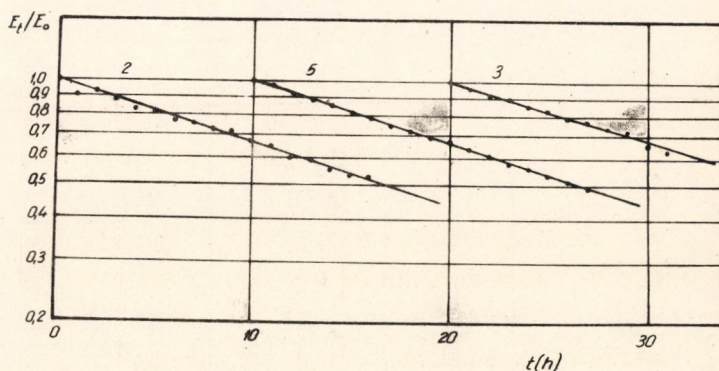
A továbbiakban a dilatometereket a szokásos módon kifagyasztással, elszívással degazáltuk (5 periódus). Az oxigénmentesített dilatometereket leforrasztás után -80 °C-on tároltuk a polimerizáció elkezdéséig.



### Kísérleti eredmények és értelmezésük

A Bevington és Ghanem által észlelt viselkedés - mint arra fentebb rámutattunk - értelmezhető azzal a feltevessel is, hogy /II/ az inhibíciós reakcióval párhuzamosan még egy további reakcióban is résztvehet, még pedig addicionálódhat egy monomer-molekula kettőskötésére. Ez a reakció ugyanolyan reakcióképességű gyökhöz vezet, mint a polimerizációban szereplő polimer-gyök és így sajátos iniciálási reakciónak tekinthető. E reakció természetesen lejátszódik iniciátort nem tartalmazó rendszerben is; a folyamatnak kinetikailag pszeudomonomolekulárisnak kell lennie, mint-hogy a képződő gyökök egy további inhibitor-molekulával reagálva gyorsan letörnek és így a monomer koncentrációja nem változik számottevően.

Ezen mellékreakció felderítésére kísérleteket végeztünk /II/ sztirol-os oldatával nitrogén-atmoszférában 50 C°-on. Minthogy /II/ oldatai intenzív sárga színűek, a koncentráció változása jól követhető fotometrikan kék, vagy zöld szűrő alkalmazásával. A kísérletek tanúsága szerint a rendszerben valóban végbemegy egy monomolekuláris reakció. Néhány kísérlet adatait a 3. ábrán mutatjuk be logaritmikus ábrázolásban; az egyes reakciókat 10-10 óra eltolódással ábrázoljuk.



3. ábra

A sztirol-/II/ rendszer kinetikai görbéi 50 C°-on

A 2. táblázatban található meg egy kísérlet teljes leírása. Látható, hogy az S50 és az S53 szűrőkön kapott adatok igen jól egyeznek. A további kísérletek kezdeti adatai, valamint a mérési adatokból számított látszólagos monomolekuláris sebességi állandók ( $2k_1m_0$ , l.később) a 3. táblázatban találhatók.

A 3. táblázatból látható, hogy a sebességi állandó független /II/ kiindulási koncentrációjától ( $z_0$ ). Megjegyezzük, hogy a reakció valamivel bonyolultabb, mint ahogy az előzőekben vázoltuk. Egyidejűleg ugyanis egy lassu termikus gyökképződési reakció is lejátszódik a rendszerben, melynek sebessége 50 C°-on  $1,15 \cdot 10^{-5}$  mól/lit/h /10/. A sztirolból termikus uton képződő gyökök (elsősorban biradikálisok) természetesen reagálnak /II/-vel; a mi kísérleti viszonyaink között azonban /II/-nek mindössze 3-5 %-a fogy el ezen a módon. Ezen reakció figyelembevételével  $2k_1m_0$  értéke  $6,6 \cdot 10^{-4}$  min<sup>-1</sup> értékre csökken. Az elmondottakból következik, hogy /II/ koncentrációját nem célszerű  $10^{-2}$  mól/lit.-nél kisebbre választani, mert ekkor a termikus gyökképződé-



2. táblázat  
(5. kísérlet)

t(h)	$E_t$		$E_t/E_0$		
	S 50	S 53	S 50	S 53	k.é.
0	1,352	0,668	1	1	1
1	1,332	0,644	0,987	0,964	0,975
2	1,247	0,606	0,922	0,908	0,915
3	1,191	0,580	0,882	0,874	0,878
4	1,106	0,559	0,858	0,837	0,847
5	1,067	0,546	0,790	0,817	0,803
6	1,038	0,531	0,768	0,794	0,781
7	0,986	0,501	0,729	0,750	0,739
8	0,952	0,491	0,703	0,734	0,718
9	0,917	0,470	0,678	0,703	0,690
10	0,889	0,450	0,658	0,674	0,666
11	0,850	0,430	0,627	0,644	0,635
12	0,801	0,411	0,593	0,615	0,604
13	0,769	0,390	0,568	0,584	0,576
14	0,739	0,380	0,546	0,568	0,557
15	0,709	0,360	0,524	0,538	0,531
16	0,673	0,350	0,497	0,523	0,510
17	0,650	0,331	0,481	0,495	0,488

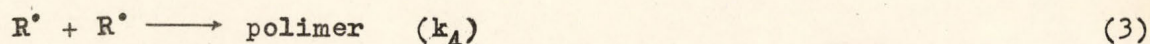
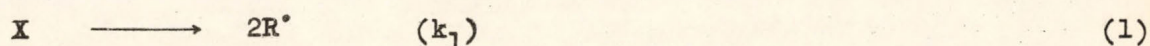
3. táblázat

$N^0$	$z_0 \cdot 10^3$ (mól/lit.)	$t_{1/2}$ (min.)	$10^4 \cdot 2k_1^0 m_0$ (min <sup>-1</sup> )
1	1,83	12,6	-
2	9,41	17,0	6,80
3	13,40	17,7	6,53
4	13,60	16,0	7,22
5	20,20	16,5	7,00
			k.é. 6,88

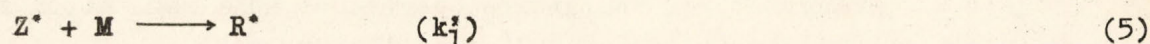


si folyamat már lényegesen befolyásolja a folyamat kinetikáját. Ezt az állításunkat támasztja alá a 3. táblázat 1. kísérlete; jól látható, hogy  $1,83 \cdot 10^{-3}$  mól/lit koncentrációnál a felezési idő lényegesen megrövidül (ha a termikus gyökképződést figyelembe vesszük, akkor a számítás  $t_{1/2} = 16$  órát eredményez, ami jól egyezik a többi értékkel). Megemlítjük, hogy megpróbáltuk izolálni a /II/ és sztirol közt végbemenő termikus reakció termékét; 2,95 g /II/ (0,01 mól) és 18,5 g sztirol elegyét  $80^\circ\text{C}$ -on reagáltattuk 43 óráig (a polimerizáció megindulásáig) nitrogén-atmoszférában. A reakcióelegyből 3,81 g nem desztilláló gumyszerű terméket kaptunk, ami arra mutat, hogy a komponensek közel 1:1 arányban reagáltak; kristályos terméket azonban többszöri próbálkozásra sem kaptunk.

Az eddigi eredmények lehetővé teszik a /II/-vel inhibiált polimerizáció mechanizmusának felírását. A gyökös polimerizáció szokásos elemi reakcióin kívül



még két további elemi reakciót kell figyelembe vennünk: az inhibitorgyök és a makrogyök reakcióját (inhibíció), valamint az inhibitorgyök és a monomer reakcióját (iniciálás)



ahol X az iniciátort, M a monomert,  $\text{R}^\bullet$  a láncvivő gyököt és  $\text{Z}^\bullet$  az inhibitorgyököt jelöli, zárójelben pedig a megfelelő sebességi állandókat tüntettük fel. Ez a mechanizmus analóg a DPPH-val inhibiált termikus sztirolpolimerizáció mechanizmusával /5/, azzal a különbséggel, hogy az iniciálási reakció sebessége az iniciátor fogyása miatt nem marad állandó. A nagymértékű analógia miatt a korábban tett megállapításaink zöme ebben az esetben is érvényes, így itteni tárgyalásunkat az inhibíciós periódus hosszának megállapítására korlátozhatjuk.

A szokásos egyszerűsítő feltevések alkalmazásával /11/ a folyamatot a következő differenciálegyenletrendszerrel írhatjuk le:

$$\frac{d\text{r}}{dt} = 2k_1 f\text{x} + k_1' m\text{z} - k_5 \text{zr} \cong 2k_1 f\text{x} + k_1' m_0 \text{z} - k_5 \text{zr} = 0 \quad (6)$$

és

$$-\frac{d\text{z}}{dt} = k_5 \text{zr} + k_1' m\text{z} \cong k_5 \text{zr} + k_1' m_0 \text{z} \quad (7)$$



ahol az anyagok koncentrációit a megfelelő kis betűvel jelöltük,  $f$  pedig a gyökkihasználási tényező.

Az iniciátor monomolekulárisan bomlik, így koncentrációja exponenciálisan csökken:

$$x = x_0 e^{-k_1 t} \quad (8)$$

A (6) és (8) egyenletek figyelembevételével az inhibitor fogyását leíró (7) differenciálegyenlet a következőképpen alakul:

$$-\frac{dz}{dt} = 2k_1 f x_0 e^{-k_1 t} + 2k_1' m_0 z \quad (9)$$

Ezen lineáris inhomogén differenciálegyenlet megoldása  $t = 0$ ,  $z = z_0$  kezdeti feltételekkel a következő:

$$z = z(t) = \left(z_0 + \frac{x_0}{\alpha}\right) e^{-2k_1' m_0 t} - \frac{x_0}{\alpha} e^{-k_1 t} \quad (10)$$

ahol

$$\alpha = \frac{k_1' m_0}{k_1 f} - \frac{1}{2f} \quad (11)$$

A (10) egyenletből látható, hogy

$$t_1 = \frac{1}{2k_1 f} \frac{1}{\alpha} \log \left(1 + \alpha \frac{z_0}{x_0}\right) \quad (12)$$

időpontra  $z = 0$ , vagyis  $t_1$  az inhibíciós periódust adja meg. Attól függően, hogy  $\alpha$  értéke milyen, három esetet különböztethetünk meg:

a/ Ha  $\alpha > 0$ , azaz  $2k_1' m_0 > k_1$  akkor a  $t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggés alulról nézve konkáv és  $t_1$  bármilyen véges  $z_0/x_0$  aránynál véges.

b/ Ha  $\alpha = 0$ , azaz  $2k_1' m_0 = k_1$ , akkor (9) megoldása a következő alakú:

$$z = e^{-2k_1' m_0 t} (z_0 - 2k_1 f x_0 t) = e^{-k_1 t} (z_0 - 2k_1 f x_0 t) \quad (13)$$

és

$$t_1 = \frac{z_0}{2k_1 f x_0} \quad (14)$$

az inhibíciós periódus hossza tehát lineárisan függ a  $z_0/x_0$  aránytól. Jól látható azonban (13) alapján, hogy az inhibitor koncentrációja ebben az esetben sem lineáris függvénye az időnek.

c/ Végül, ha  $\alpha < 0$ , akkor a  $t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggés alulról nézve konvex. Ha a  $z_0/x_0$  arány egy bizonyos kritikus értéket túllép, akkor az inhibíciós periódus hossza végtelenné válik; ez az érték:



$$\left(\frac{z_0}{x_0}\right)_{\text{krit.}} = -\frac{1}{\alpha} \quad (15)$$

Speciálisan, ha  $k_1' = 0$ , akkor  $(z_0/x_0)_{\text{krit.}} = 2f$ , azaz az inhibíciós periódus abban az esetben válik végtelenné, ha több inhibitort viszunk be a rendszerbe, mint amennyi gyök az iniciátorból effektíve képződik. Ha  $k_1' = 0$ , akkor a (12) egyenlet is egyszerűsödik:

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \log \left(1 - \frac{1}{2f} \frac{z_0}{x_0}\right)^{-1} \quad (16)$$

ami azonos Bartlett és Kwart formulájával /2/. A (12) egyenlet gyakorlati felhasználásával kapcsolatban megjegyezzük, hogy az állandók közelítő meghatározására célszerű a logaritmust sorbafejteni:

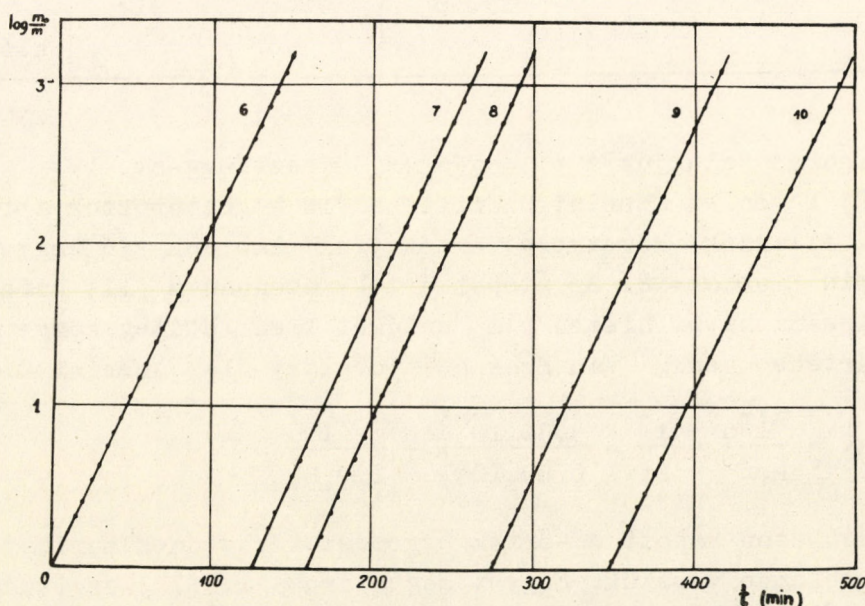
$$\frac{x_0 t_1}{z_0} = \frac{1}{2k_1 f} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \frac{z_0}{x_0} + \frac{\alpha^2}{3} \left(\frac{z_0}{x_0}\right)^2 - \dots\right) \quad (17)$$

mert így, ha  $z_0/x_0$  elég kis érték,  $2k_1 f$  lineáris extrapolációval határozható meg.

A (10) egyenlet jelentősen egyszerűsödik abban az esetben, ha  $x_0 = 0$  illetve, ha  $\alpha \gg x_0/z_0$ . Ekkor ugyanis

$$z \approx z_0 e^{-2k_1' m_0 t} \quad (18)$$

Ez az eset áll fenn előző méréssorozatunkban (3. táblázat), ahol  $x = 0$  feltétel teljesült. A táblázatban feltüntetett  $2k_1' m_0$  állandókat a (18) egyenlet szerint számoltuk.



4. ábra

Sztirol iniciált polimerizációjának inhibíálása /II/-vel 50 C°-on



Kitűnően értelmezhetők a fenti mechanizmus segítségével azok a kísérleti adatok, amelyeket /II/-vel inhibiált polimerizáció esetén kaptunk azo-bis-isobutironitril iniciátor jelenlétében.

A gyök jól definiált inhibíciós periódust okoz, amely alatt a reakcióelegy folyamatosan halványodik; a polimerizáció megindulásakor az elegy teljesen szintelen. Néhány ilyen mérést a 4.ábrán mutatunk be.

Az inhibíciós periódus hossza a kísérletek szerint lineárisnál lassabban nő az inhibitor koncentrációjával. Ezen megállapításunk a 4.táblázatból olvasható ki, ahol a kísérletek egyéb jellemző adatai is megtalálhatók.

4.táblázat

N <sup>o</sup>	$x_0 \cdot 10^2$ (mól/lit.)	$z_0 \cdot 10^3$ (mól/lit.)	$z_0/x_0 \cdot 10^2$	$t_1$ , mért (min)	$t_1$ , szám. (min)	$K \cdot 10^3$ $l^{1/2}/mól^{1/2}/min$
6	7,09	0	0	0	0	1,84
7	7,27	1,57	2,15	123	119	1,92
8	7,17	1,85	2,58	138	142	1,98
9	7,21	2,16	3,00	159	164	1,93
10	7,09	3,65	5,15	271	275	1,82
11	7,27	4,88	6,70	345	353	1,85
12	7,09	6,12	8,63	451	457	2,01
13	7,27	7,16	9,84	490	505	1,93
14	7,17	7,30	10,18	532	521	2,00
15	7,21	10,17	14,10	706	698	2,01
16	7,17	11,59	16,16	797	787	1,90
17	7,21	13,83	19,18	914	912	<u>1,88</u>
						k.é.1,93

Az 5.ábrán találjuk a  $t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggést.

A (12) egyenlet szerint számítással is meghatároztuk a  $t_1$  értékeket, mikor is az állandók következő értékeivel kaptunk jó egyezést:  $2k_1f = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  és  $\alpha = 2$ . Ez utóbbi érték azonban a (11) kifejezés segítségével is kiszámítható, hiszen  $k_1^m$  értékét kísérletileg közvetlenül meghatároztuk,  $f$  értéke pedig Van Hook és Tobolsky /14/ szerint 0,62. Ilymódon

$$\alpha = \frac{k_1^m}{k_1f} - \frac{1}{2f} = \frac{3,30 \cdot 10^{-4}}{0,89 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{2 \cdot 0,62} = 2,9 \quad (19)$$

A két különböző uton kapott  $\alpha$  -érték egyezése tűrhetőnek mondható, különösen akkor, ha figyelembe vesszük, hogy  $\alpha$  meghatározása (12) segítségével eléggé bizonytalan.

A kísérletileg meghatározott  $2k_1f$  érték szintén ellenőrizhető irodalmi adatok segítségével. Tobolsky és Offenbach /15/ valamint /14/ adatai



szerint ugyanis  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on  $2k_1f = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . A két érték egyezése kitűnő. Megjegyezzük, hogy az idézett szerzők /14/ és /15/, adataikat független úton, a polimerizációs fokból kiindulva nyerték.

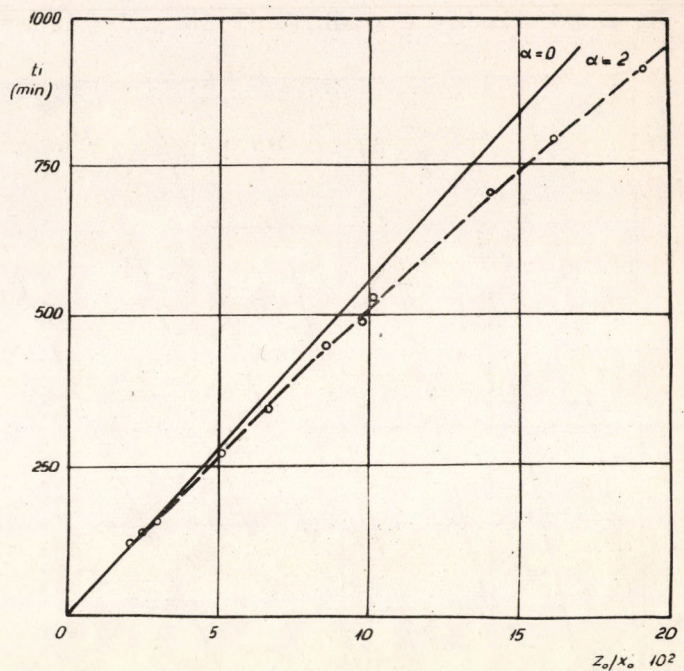
Bawn és Mellish /16/ DPPH-val mérték a gyökképződés sebességét azo-bis-isobutironitrilből benzolos oldatban. Az ő adataikból számolva  $2k_1f = (1,58 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$   $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Ha figyelembe vesszük, hogy benzolban a gyökkihasználási tényező értékének kisebbnek kell lennie, mint sztirol esetében, akkor ez az egyezés is elfogadható.

Az inhibíciós periódus után a polimerizáció sebessége igen gyorsan stacionárius értéket ér el; e szakaszon a folyamatot a következő egyenlet írja le:

$$\log \frac{m_0}{m} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1fx_1}{k_4}} (t-t_1) = K \sqrt{x_1}(t-t_1) \quad (20)$$

ahol  $x_1$  az iniciátor koncentrációja  $t = t_1$  időpontban;  $x_1$  értékét a (8) egyenlet alapján számoltuk;  $k_1$  értéke /12/ és /13/ adatai alapján  $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$   $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A 4. táblázat adatai alapján jól látható, hogy a (20) szerint számított  $K$  értékek jól egyeznek. Ebből kifolyólag a /II/-ből képződő reakciótermékek a polimerizáció további lefolyására nincsenek hatással. Ugyanezen megállapításra jutott Bevington és Ghanem is /7/. A  $K$  konstans, valamint  $2k_1f$  értékének ismeretében kiszámítható a Tobolsky által /15/ bevezetett  $A'$  állandó. Ennek értéke a mi kísérleti adatainkból számolva 24,0, Tobolsky és Offenbach egyenletéből számolva pedig 25,2. Ilymódon tehát mindazok a kinetikai adatok, amelyeket a /II/-vel inhibiált sztirolpolimerizáció során kaptunk, kvantitativ is igen jól egyeznek az általunk felvett és részleteiben is bizonyított mechanizmussal.

Hasonló mérésorozatot végeztünk analóg körülmények között az általunk ujonnan szintetizált DPDH-val is. Az inhibíciós periódus végén a DPDH lila színe narancssárgába megy át. Az inhibíciókinetikai görbék menete itt is olyan (6.ábra), mint /II/ jelenlétében, azzal a különbséggel, hogy az inhibíciós periódus utáni stacionárius polimerizációsebesség kisebb a nem inhibiált folyamat sebességénél. Ez a másodlagos retardáló hatás azonban nem

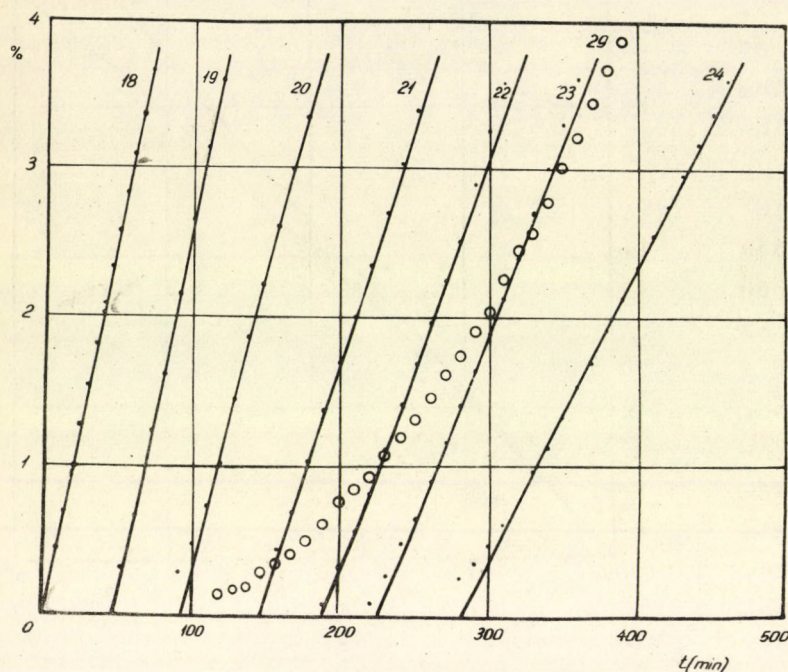


5.ábra

$t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggés  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on  
/II/ jelenlétében



nagymértékű és az inhibíciós periódus hosszának meghatározását nem zavarja. Ez a körülmény a 6. ábrából is jól látható.



Sztirol iniciált polimerizációjának  
inhibíciója DPPH-val

táblázatban találjuk a DPPH-val végzett kísérletek jellemző kinetikai adatait.

5. táblázat

N <sup>o</sup>	$x_0 \cdot 10^2$ (mól/lit)	$z_0 \cdot 10^3$ (mól/lit)	$z_0/x_0 \cdot 10^2$	$t_1$ , mért (min)	$t_1$ , szám. (min)	$W_{ret} \cdot 10^2$ (%/min)	$W_{ret}/W$	$\varphi$
18	7,08	—	—	—	—	5,30	1	0
19	7,09	0,575	0,812	43	47	4,73	0,892	0,115
20	7,08	1,10	1,55	89	91	3,81	0,719	0,335
21	7,09	1,72	2,42	147	143	3,26	0,615	0,505
22	7,08	2,16	3,05	187	180	2,78	0,525	0,690
23	7,09	2,87	4,06	223	241	2,52	0,475	0,814
24	7,08	3,25	4,58	279	272	1,97	0,372	1,157
25	7,08	3,60	5,08	295	303	1,76	0,332	1,340
26	7,09	3,88	5,48	327	327	2,01	0,379	1,131
27	7,08	4,29	6,05	376	362	1,54	0,291	1,573
28	7,09	5,25	7,40	435	445	1,52	0,287	1,600

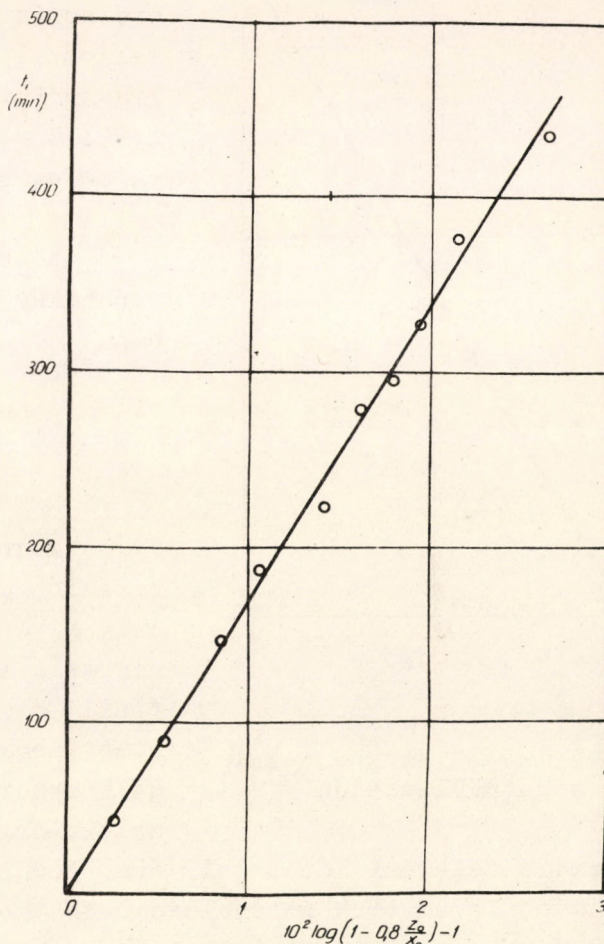
Összehasonlítás kedvéért ugyanezen az ábrán tüntettük fel a 29. kísérlet kinetikai adatait is, amelyet DPPH-val végeztünk; ebben a kísérletben alkalmazott koncentrációk:  $z_0 = 1,92 \cdot 10^{-3}$  mól/lit és  $x_0 = 7,30 \cdot 10^{-2}$  mól/lit. E kísérletet tehát a 21. kísérlettel lehet összehasonlítani. Megállapítható, hogy az inhibíciós periódus után jóval erősebb retardálás észlelhető, mint DPPH esetén és a kinetikai görbe olyan fokozatosan hajlik át, hogy extrapolálásra nem alkalmas. Az 5.



A  $t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggés alulról nézve konvex, így ebben az esetben nem kell számolnunk az (5) mellékreakcióval (megjegyezzük, hogy ezen reakció közvetlen mérése kísérleti nehézségekbe ütközött). Feltételezve, hogy  $k_1' = 0$ ,  $\alpha = -0,8$ ; ezzel az értékkel számolva a (12) egyenlet igen jó egyenest ad, mint azt 7.ábránk mutatja.

Az egyenes iránytangenséből  $2k_1f = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , ami kitűnően egyezik az előzőekben kapott adatokkal és az irodalomban található szkeptikus nézetekkel szemben /17,13/ azt bizonyítja, hogy kinetikailag jól definiált körülmények között a stabilis szabad gyökök alkalmazsak az iniciálás sebességének meghatározására. Ezek az eredmények egyúttal azt is bizonyítják, hogy megfelelő pontosságú adatokat csak elég nagyszámú mérési adatból lehet kapni és csak abban az esetben, ha a lehetséges mellékreakciók felderítésére is gondot fordítunk. Ezzel a ténnyel értelmezhető többek között Bevington és Ghanem /7/ próbálkozásának sikertelensége is, akik mindössze három mérést végeztek ennek az elég bonyolult folyamatnak a tisztázására.

A DPDH-val észlelt másodlagos retardálás első közelítésben a következő egyenlettel írható le:



7.ábra

$t_1 = g(z_0/x_0)$  összefüggés DPDH esetén

$$w_{\text{ret.}} = \frac{w}{\sqrt{1 + \varphi^2 + \varphi}} \quad (21)$$

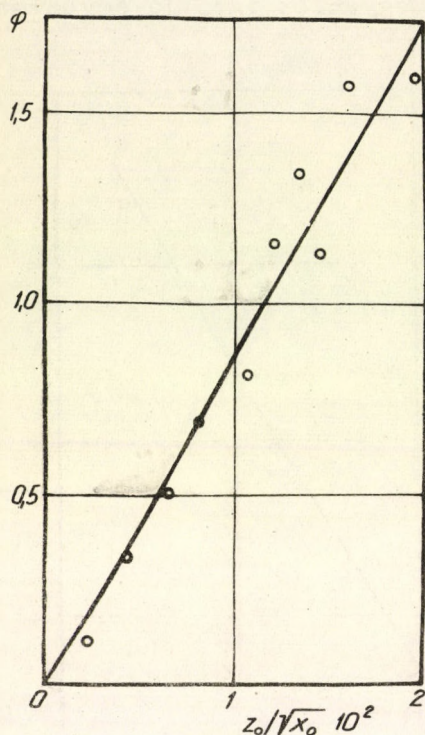
ahol

$$\varphi = \beta \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{k_5'}{\sqrt{2k_1fk_4}} \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} \quad (22)$$

$w_{\text{ret.}}$  a retardált,  $w$  pedig a nem retardált polimerizáció sebessége, és  $k_5'$  az (5) típusu retarder-makrogyök reakció sebességi állandója. A (21) ill. (22) egyenlet analóg a termopolimerizációra Tüdös és Szmirnov dolgozatában /18/ levezetett (2,37) ill. (2,40) egyenletekkel. Az 5. táblázatban található a



(21) egyenlet segítségével számított  $\varphi$  értékek is. Mint az a 8. ábrából látható,  $\varphi$  jó közelítésben lineáris függvénye a  $z_0/\sqrt{x_0}$  aránynak.



8.ábra

A (22) egyenlet érvényessége DPDH esetén

a reakció felezési ideje 17 óra. Ezen iniciálási mellékreakció figyelembevételével levezettük az inhibíció fontosabb kinetikai egyenleteit. A /II/-vel és DPDH-val végzett kinetikai mérések kvantitativ is igen jól egyeznek a felvett reakciómechanizmussal. DPDH esetében iniciálási mellékreakcióval nem kell számolni, az inhibíciós periódus után azonban kismértékű retardálás észlelhető. A /II/-vel és DPDH-val meghatározott iniciálási sebességi állandó igen jól egyezik az irodalmi adatokból számolt értékkel. Ilymódon megállapítható, hogy kinetikailag jól definiált körülmények között a stabilis szabad gyökök alkalmasak az iniciálás sebességének meghatározására.

Az egyenes iránytangenséből meghatározva  $\beta = 82$ . Figyelembe véve  $2k_1f$  és  $A'$  értékeit, kiszámítható a  $k_5^2/k_2$  hányados, amely az inhibíció során képződött retarder reakcióképességét jellemzi; ennek értéke: 15,8. A 18. kísérletből kiszámítható a  $K$  állandó értéke:  $1,99 \cdot 10^{-3} \text{ lit}^{1/2}/\text{mól}^{1/2}/\text{min}$ , jó egyezésben az előzőleg kapott adatokkal (4. táblázat).

Köszönetünket fejezzük ki Sümegi László technikusnak részvételéért a kísérleti munkában.

### Összefoglalás

Megvizsgáltuk az iniciált sztirolpolimerizáció inhibícióját két stabilis szabad gyökkel: a/ a /II/ Banfield-félével és b/ az ugyan szintetizált 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazillal (DPDH). Mindkét gyök elég stabilisnak bizonyult inhibíciókinetikai vizsgálatokhoz. Kimutattuk, hogy /II/ pseudomonomolekuláris reakció szerint reagál sztirollal;

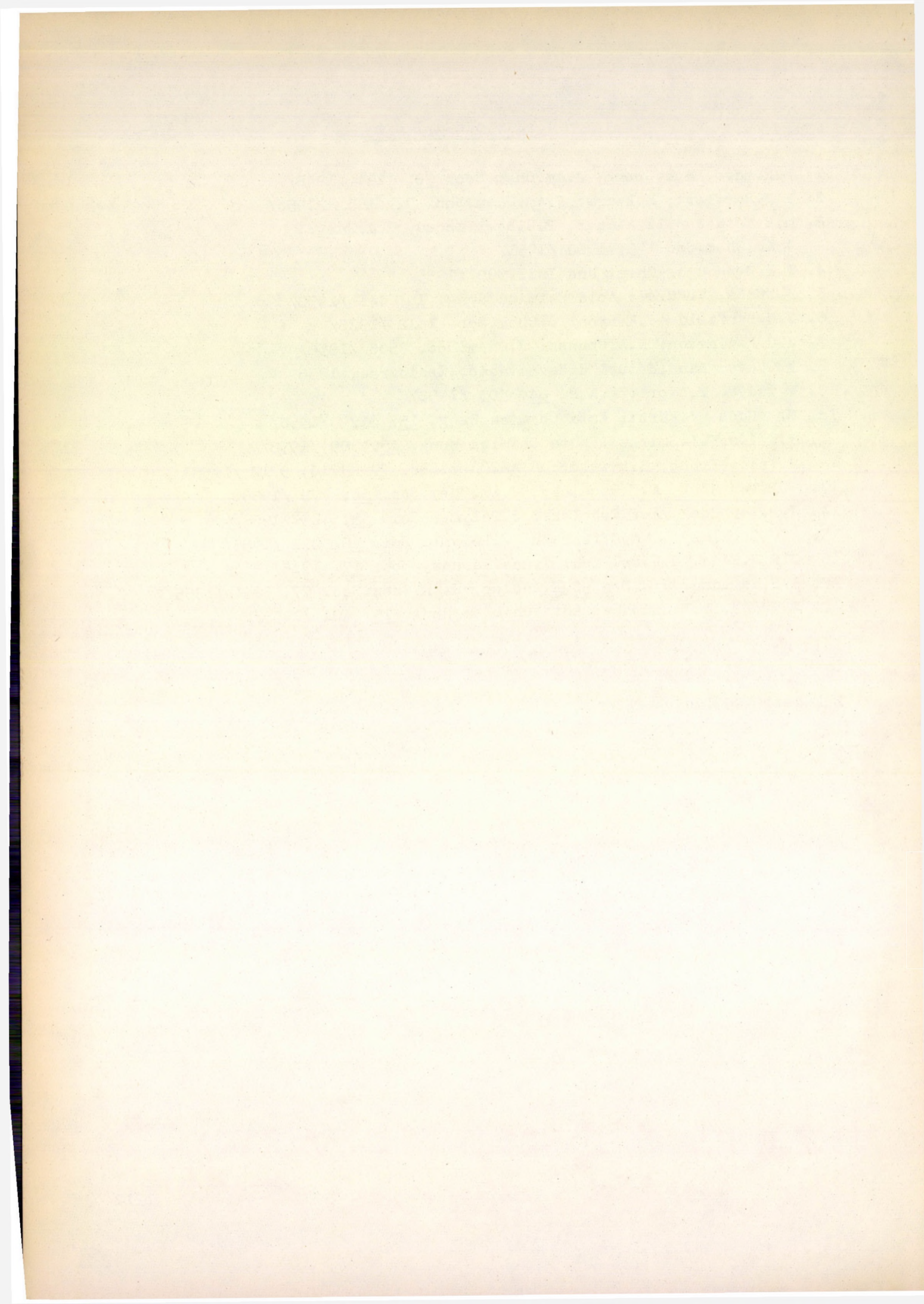


I r o d a l o m

1. F.R.Mayo, R.A.Gregg: J.Am.Chem.Soc. 70, 1284 /1948/
2. P.D.Bartlett, H.Kwart: J.Am.Chem.Soc. 72, 1051 /1950/
3. M.S.Matheson, E.A.Auer, E.B.Bevilacqua, E.J.Hart:  
J.Am.Chem.Soc. 73, 1700 /1951/
4. W.I.Bengough: Chem. and Ind. 599 /1955/
5. F.Tüdős, V.Fürst: Acta Chimica Hung. 15, 441 /1958/
6. F.H.Banfield, J.Kenyon: J.Chem.Soc. 1612 /1926/
7. J.C.Bevington, N.A.Ghanem: J.Chem.Soc. 3506 /1956/
8. F.Tüdős: Kandidátusi disszertáció, Leningrád, 1956
9. F.Tüdős, M.Azori: M.K.F. 64, 305 /1958/
10. F. Tüdős, V.Fürst: Acta Chimica Hung. 15, 417 /1958/
11. F.Tüdős, N.I.Smirnow: Acta Chimica Hung. 15, 389 /1958/
12. M.Talât-Erben, S.Bywater: J.Am.Chem.Soc. 77, 3710, 3712 /1955/
13. J.P.Van Hook, A.V.Tobolsky: J.Am.Chem.Soc. 80, 779 /1958/
14. J.P.Van Hook, A.V.Tobolsky: J.Polymer Sci. 33, 429 /1958/
15. A.V.Tobolsky, J.A.Offenbach: J.Polymer Sci. 16, 311 /1955/
16. C.E.H.Bawn, S.F.Mellish: Trans.Faraday Soc. 47, 1216/1951/
17. J.S.Hammond, J.N.Sen, C.E.Boozar: J.Am.Chem.Soc. 77, 3244 /1955/
18. F.Tüdős, N.I.Smirnow: Acta Chimica Hung. 15, 401 /1958/

Érkezett 1959.május 25.







## ALLYLVEGYÜLETEK POLIMERIZÁCIÓJA DIALLYLACETÁLOK POLIMERIZÁCIÓS MECHANIZMUSA

Szántó I., Varsányi Gy., Holly S., Szathmáry J., Gál K.

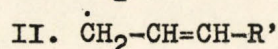
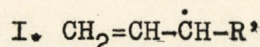
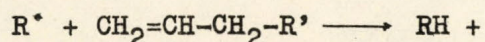
Allylvegyületeket a negyvenes évek elején kezdtek felhasználni műanyagok előállítására. Foszforos allylészterek tűzálló polimert adnak (ezzel a gyantával átitatott ruhaszövet nem fog lángot), más célokra az allylgyanták ott használhatók, ahol nagyfokú formaállóság szükséges magasabb hőfokon /1/. Ismeretes ezenkívül az allylgyanták felületének nagy szilárdsága (alig karcolható). Éppen ezért az allylgyanták felhasználása különböző speciális célokra ma is jelentős.

A legegyszerűbb allylvegyület az allylalkohol, amelyből a következő főbb monomertípusok állíthatók elő:

I. Ecetsav és más alifás zsírsavak allyl-észterei. Ezek a vegyületek iniciátor hatására polimerizálódnak, átlátszó viszkózus polimer anyaggá ( $\bar{P} = 13-15$ ) /2/.

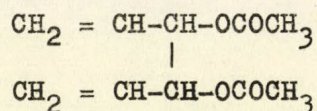
II. Többértékű szerves (ftál-, oxál-) és szervetlen (foszfor-, bór-) savak allylészterei. Nagyobb mennyiségű iniciátor hatására ezek az allylvegyületek térhálós szilárd polimereket képeznek. Az észterhidak elszappanosítása után kapott lineáris polimerizációs terméknek szintén kicsiny a polimerizációs foka /3/.

III. Allylalkohol glikozidokkal alkotott éterei (pl. allylmannitol). Ezen allyléterek polimerizációja oxigén hatására megy végbe és térhálós terméket eredményez /4/. A polimerizációs fok kis értékét az irodalomban egyöntetűen az allylgyök kisfokú reakcióképességével indokolják, ami az allylrezonancia következménye /2/, /5/.

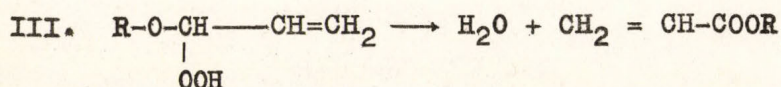
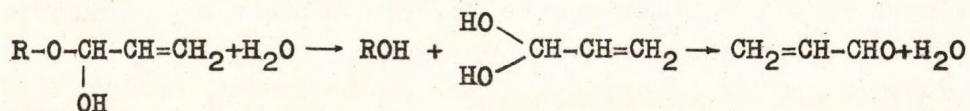
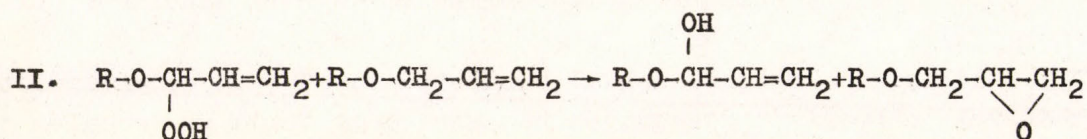
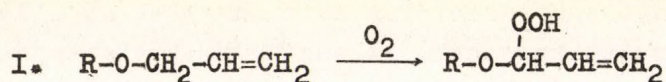




Ezt a mechanizmust azzal igazolták, hogy  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CD}_2-\text{R}$  vegyületet polimerizálták, és 2,4-szer nagyobb polimerizációs fokot és kisebb polimerizációs-sebességet találtak az izotóp-effektusnak megfelelően /6/. Emellett megemlítjük, hogy egyes szerzőknek sikerült /2/ az allylacetát dimerjét előállítani, amely termék szerkezete az allylgyök I.alakjának létrejöttét támasztja alá:



Az allylvegyületek polimerizációjára jellemző, hogy nagymennyiségű iniciátort használnak a polimerizációs folyamat megindítására. A polimerizáció kezdeti szakaszán a monomer és az iniciátor fogyásának viszonya állandó,  $\frac{dM}{dC} = K$ , ami az ún. degradatív láncátvitel mechanizmusával értelmezhető. Az allylpolimerizáció ezen kezdeti lépése egyértelműen tisztázott, azonban a polimerizáció további végbemenetele még sok problémát vet fel. Így különböző iniciátorok különféleképpen hatnak ugyanazon monomerre. Benzoilperoxiddal pl. nem minden allylvegyület polimerizációja indítható meg, mivel hozzáadására csupán hőfokemelkedés, feltehetően kezdeti polimerizáció megy végbe /5/. A diallylvegyületek polimerizációja két szakaszban megy végbe, először lineáris polimer képződik (oldható viszkózus anyag, melyben nagymennyiségű allylcsoport mutatható ki), amely a további hőhatásra térhálós szerkezetű polimerré /7/ alakul át. Egyes szerzők /4/ azt találták, hogy az allylglükozidok csoportja - bár 3-4 allylcsoportot tartalmaz - csupán oxigén jelenlétében képez térhálós szerkezetű polimert. Iniciátor hatására a polimerizáció nagyon lassan megy végbe. Ez a tapasztalat egyezik azzal a kísérleti tényvel, hogy a viniléterek gyökmechanizmus szerint nem polimerizálódnak. Az említett szerzők /4/ allyléterek polimerizációjának közelebbi vizsgálatokor peroxid-, epoxid-csoportok, valamint akrolein és víz jelenlétét mutatták ki. Így a polimerizációt a következő mechanizmus szerint képzelik el:





Ilyen módon az allyléterek polimerizációja oxidatív polimerizáció, amely OOH csoportok képződésén keresztül megy végbe. Ez a folyamat analóg az un. száradó olajok polimerizációjával. Ezt igazolja az a tény is, hogy fémaftenátok és linoleátok elősegítik az allyléterek polimerizációját. Jelen munka célja az allyléterekkel analóg szerkezetű diallylacetálok polimerizációjának vizsgálata volt. Ez a vegyület-csoport az allylvegyületek között kevésbé ismert és polimerizációs mechanizmusát még nem vizsgálták. Diallylacetálok 0,1-0,2 % iniciátor jelenlétében 70-80°-on önmagukban nem polimerizálódnak, viszont más vinilmonomerekkel, pl. vinilacetáttal kopolimert képeznek /8/. A diallylacetálok ezen viselkedését a következőkben leírt oxidatív polimerizáció teszi egyértelművé, amelynek mechanizmusát igyekezett jelen munka tisztázni.

### K i s é r l e t i r é s z

Kísérleteink céljaira diallylformaldehidacetált és diallylacetaldehidacetált (továbbiakban: DAF, DAA) állítottunk elő ismert módon/9/. A mechanizmus megvizsgálását azonban csupán DAF-el végeztük, mivel a DAA analóg viselkedést mutatott.

A DAF vákuumdesztillációjakor a főterméken kívül jelentős mennyiségű utópárlat jelentkezik, amelynek állandóan nő a forráspontja. A termékek a következő értékekkel jellemezhetők:

Monomer fp.	138-140 C°	760 Hgmm	$n_D^{20} = 1,422$
	51 C°	18 "	$d^{20} = 0,9626$
magasabb frakció:	140-185 C°	760 Hgmm	$n_D^{20} = 1,4259$
	51- 95 C°	18 "	$d^{20} = 0,9880$

A monomerben és a magasabb forráspontú frakcióban egyaránt hidroperoxidcsoport jelenléte mutatható ki: káliumjodidból acetonos oldatban jódn válik ki. Ha a monomert levegőn történt desztillálás után nitrogén-atmoszférában desztilláljuk le, a jódkiválás nem tapasztalható. Krioszkópos módszerrel megkíséreltük meghatározni a monomer és a magasabb forráspontú frakció molekulaszulát. A monomerre 125-128 adódott, míg a magasabb forráspontú frakciók 145-160 értéket adtak.

A DAF és a DAA vákuumdesztillációjakor a magasabb forráspontú termék eltávolítása után is jelentős mennyiségű anyag marad vissza, amely a további hőmérsékletemelkedésre sem desztillál át. Egy idő múlva azonban a termék viszkozussá válik és további levegő keresztül buborékolása után hirtelen szilárd, szivacsos szerkezetű polimer áll elő ("beugrik"). Megjegyzendő, hogyha a viszkozus termékhez benzoilperoxidot adunk és 170°-on tartjuk, akkor még



8 óra múlva sem válik szilárd polimerré, de kismennyiségű oxigén bevezetésére a viszkózus tömeg gyorsan megszilárdul.

Az oxidációs polimerizáció további bizonyítására fémvegyületeket adtunk a frissen desztillált monomerhez. 100 °C-on 1 % Fe- vagy Cr-acetilacetont jelenlétében tiszta oxigén bevezetésére (1 lit/perc) a gélesedés 2 órán belül bekövetkezett, míg a fémvegyületek nélkül 5-6 óra múlva sem állt elő látható változás. Az utóbbi esetben a peroxidtartalom megnövekedhet és esetleg robbanáshoz vezethet.

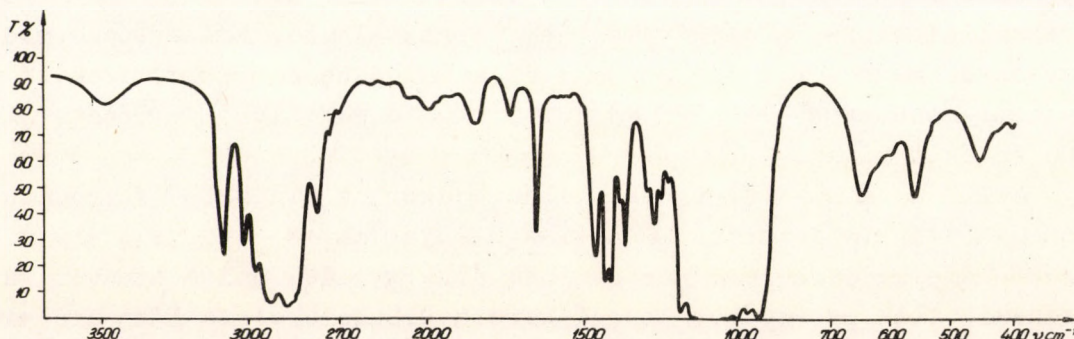
Polimerek vizsgálata. A polimerizáció első fázisában keletkező viszkózus anyag lineáris vagy elágazó szerkezetű, mivel benzolban és más oldószerekben jól oldódik. E terméket benzolban többször feloldottuk és utána vákuumban többször ledesztilláltuk. Ezáltal a gyanta monomermentessé vált. A terméknek megmértük a mólsúlyát krioszkóposan és az középértékszerűen 1500-nek adódott, ami 11,7 átlagos polimerizációs foknak felel meg.

A szilárd polimert 100 órán keresztül Soxhlet-készülékben extraháltuk benzollal. A szilárd polimer maradék savas acetonban részlegesen oldódik. Az oldatot vízzel elegyítve opalizálóvá válik, de ebből a kolloid oldatból nem lehetett a polimert kinyerni.

A polimerizációs mechanizmus részletesebb felderítése céljából a DAF monomert oxigén, illetve hőmérséklet behatásának vetettük alá s az így kapott termékek infravörös és Raman spektrumát vettük fel. E szerint tehát a következő módon kezelt anyagokat vizsgáltuk:

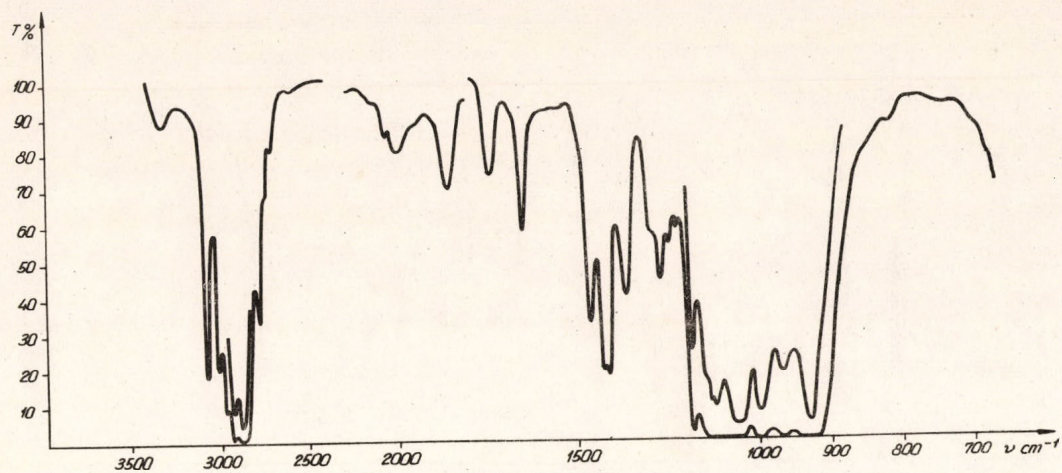
- I. A II.DAF utólag  $N_2$ -ben desztillálva (vákuumban)
- II. DAF levegőn desztillálva (vákuumban)
- III. DAF-ba  $O_2$  bevezetve 0 °C-on 8 órán át
- IV. DAF-ba  $O_2$  bevezetve 100 °C-on 8 órán át
- V. DAF-utópárlat
- VI. DAF-ba  $N_2$  bevezetve 100 °C-on 8 órán át.

A különféleképpen kezelt monomerek a következő abszorpciós spektrumokat adták (az ábrák számozása azonos a fenti sorrenddel):

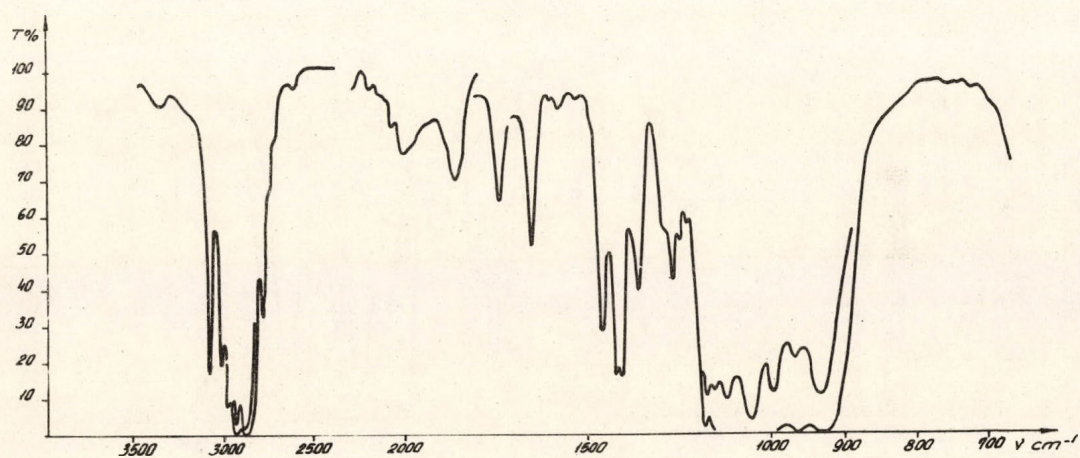


I. ábra

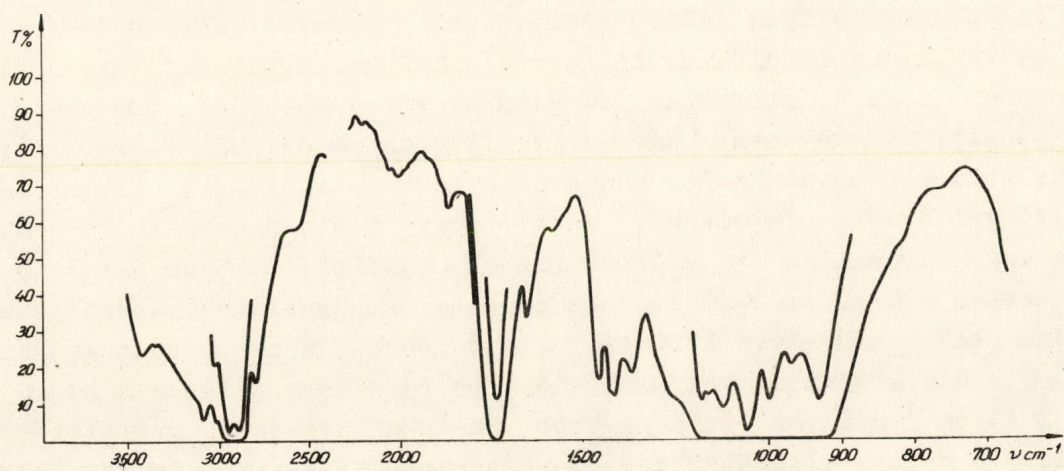




II. ábra

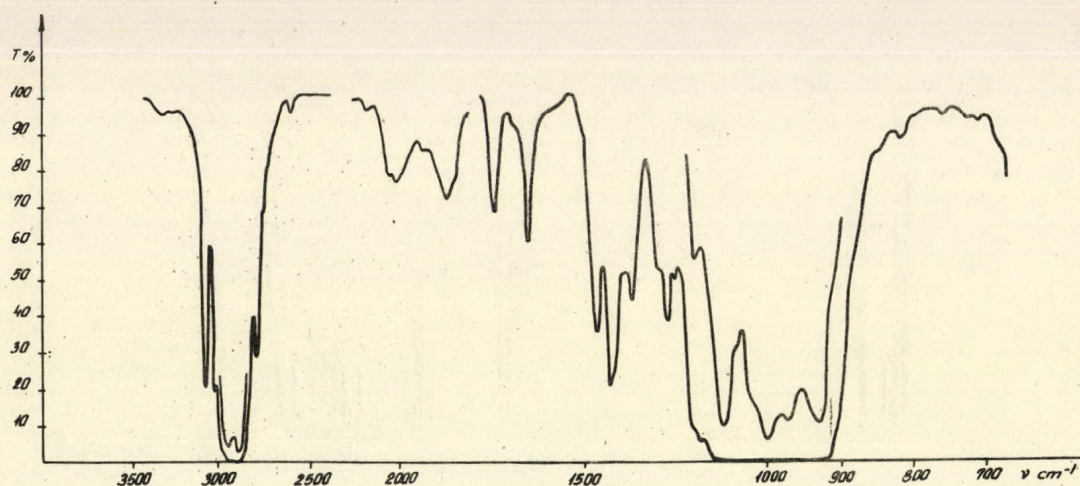


III. ábra

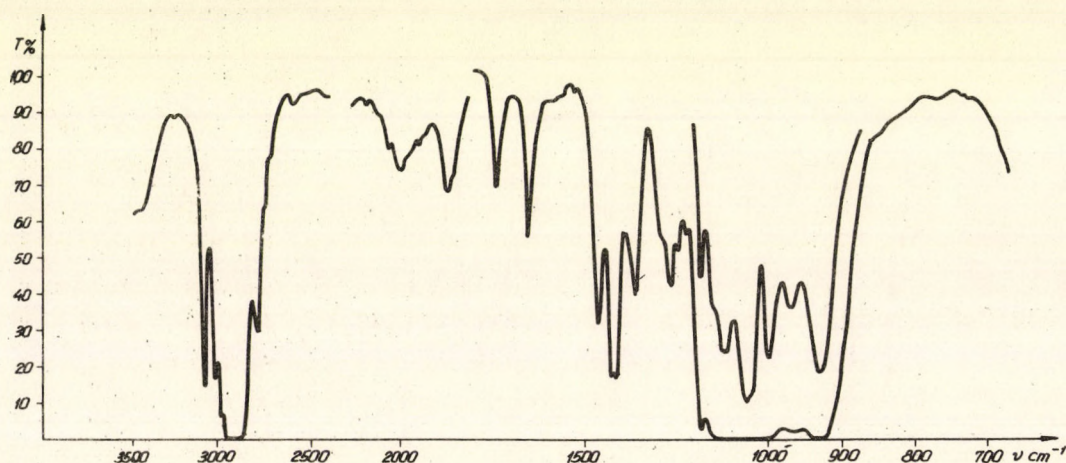


IV. ábra





V. ábra



VI. ábra

Raman spektrumot csak az I, II. és V. mintáknál lehetett felvenni, részben az anyagok színes volta, részben pedig az erős fény hatására bekövetkező gyors polimerizáció és gélesedés miatt. Sikertült azonban megállapítani, hogy a II. és V. mintákban jól kimutatható mennyiségű -OOH csoport van ( $897\text{ cm}^{-1}$ -nél), míg ugyanez a sáv az I. mintában rendkívül gyöngye. Az infra-vörös spektrumok szerint a DAF-ban csak a  $100^\circ$ -on történő  $\text{O}_2$ -bevezetés okoz mélyreható változást. Valamennyi spektrumban megtalálható a konjugálatlan észteres vagy karboxilos  $>\text{C}=\text{O}$  csoportnak megfelelő  $1735\text{ cm}^{-1}$ -es sáv (konjugáció esetén  $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ -el lejjebb csuszna, konjugálatlan aldehidekben és ketonokban pedig már eleve  $1720\text{ cm}^{-1}$  alatt lenne) és az ugyancsak konjugálatlan  $>\text{C}=\text{C}<$  kötésnek megfelelő  $1650\text{ cm}^{-1}$ -es sáv (utóbbi a Raman spektrumban  $1644\text{ cm}^{-1}$ -nél van és a nagyobb Raman-aktivitásnak megfelelően igen erős). Ezek a sávok általában összemérhető intenzitásuk, kivéve az I. mintát, ahol a  $\text{C}=\text{O}$  sáv gyenge és a IV. mintát, ahol a  $\text{C}=\text{C}$  sáv intenzitása csaknem elhanyagolható a  $\text{C}=\text{O}$  sávé mellett. A spektrumok szerint tehát már

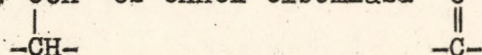


az előállítás során hidroperoxidok keletkeznek a levegő oxigénjének hatására, ezek bomlása során átmenetileg konjugált észtereken (?) keresztül polimerizáció megy végbe, melynek előrehaladásával a C=O csoportok száma nő, a C=O kettőskötések száma pedig csökken.

Kiemelendő az a kísérleti tény, hogy ha a vákuumban ledesztillált anyagot /II/ gáztalanítjuk és N<sub>2</sub>-es közegben desztilláljuk /I/, mind az OOH, mind a C=O csoport eltűnik. Feltehető, hogy az anyag frakcionálódik és a CO ill. OOH tartalmu monomer molekulák a desztillációs maradékban vannak (ennek vizsgálata folyamatban van). Az is feltehető, hogy a hőmérsékletemelés és a N<sub>2</sub>-es gázközeg elősegíti a feltehetően könnyen bomló hidroperoxid-csoport átalakulását O<sub>2</sub> kiválásával, mely utóbbi a szivás alatt eltávozik.

### K i é r t é k e l é s

A DAF polimerizációjának mechanizmusa a fenti kísérleti tények és az irodalmi adatok szerint oxidatív természetű. Az anyag forráspontjának emelkedése csupán O<sub>2</sub> felvételével magyarázható. A krioszkopos móluslymeghatározás a magasabb forráspontu frakcióban erre vonatkozóan erősen ingadozó értékeket szolgáltat, de maximális értéként éppen egy molekula oxigén felvétele adódik. A polimerizáció első szakaszán kapott viszkózus termék kis polimerizációs fokú, ami megegyezik más típusu allylvegyületek általános polimerizációs viselkedésével. A spektrumanalízis azt bizonyítja, hogy oxigén és hő együttes hatása szükséges nagyobb mennyiségű hidroperoxid létrehozásához és ennek elbomlásához. Az OOH csoportok jelenlétét kémiai és fizikai analízis egyaránt bizonyítja. A felvett spektrumok kiértékelése az irodalomban leírt mechanizmusok egy részét kizárja. Így a bevezetésben szereplő mechanizmusok közül az I. és III. volt kísérletileg igazolható. Tehát végbemegy az OOH csoport képződése az allylcsoport metilén-csoportján, OOH és ennek elbomlása

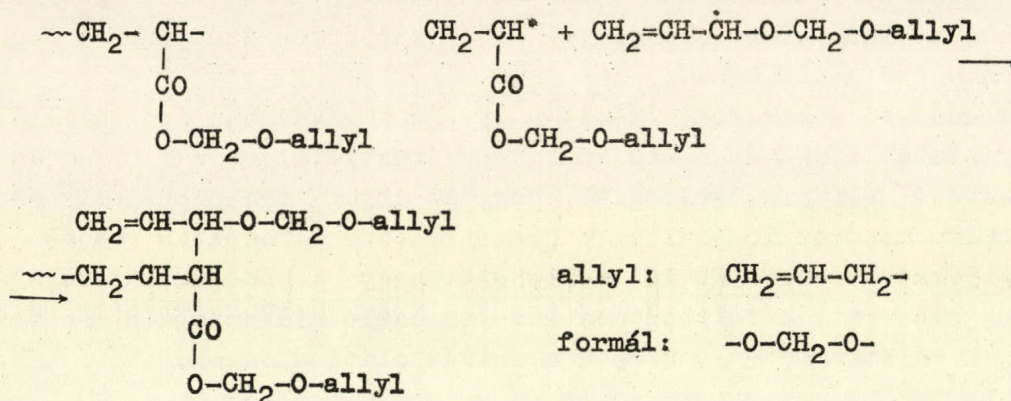


reakciótermékekre. Azonban mind -C=C- mind a -C=O csoportok nem konjugált alakja van jelen, tehát -CH<sub>2</sub>=CH-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-O-allyl - acrylsavészter képződése

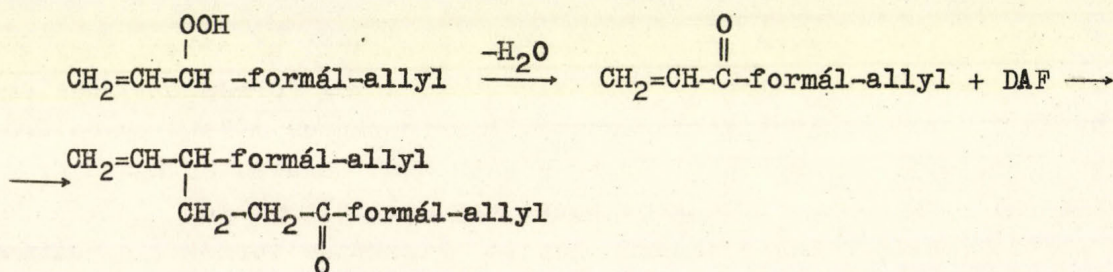
nem várható, ill. ha ez képződik (IV. ábra), akkor feltehetően igen gyorsan polimerizálódik, ill. térhálósodik. A DAF levegőn történő vákuumdesztillációjakor tehát az OOH-tartalmu DAF-molekula képződik, amely a továbbiakban dimerizálódhat egy DAF molekulával. Az acrylsavészter-származék polimerizációját és a DAF + DAF-OOH dimerizációját a következő reakciósémák szemléltetik:



## Polimerizáció:



## Dimerizáció:



Mindkét reakciót az allylcsoport mozgékony hidrogénje teszi lehetővé. Ezek természetesen csak reakciósémák és az elemi folyamatok részlépéseit nem magyarázzák (pl. az OOH bomlását stb.).

I r o d a l o m

1. Lynn: Modern Plastics 31, 139 /1953/
2. P.D.Bartlett, R.Altshul: J.Am.Chem.Soc. 67, 812 /1945/
3. W.Simpson, T.Holt: J.Polym.Sc. X, 489 /1952/
4. P.L.Nichols, E.Yanowsky: J.Am.Chem.Soc. 67, 46 /1945/
5. R.C.Laible: Chem.Review, 58, 807 /1958/
6. P.D.Bartlett: J.Am.Chem.Soc. 75, 91 /1953/
7. D.A.Kardasev, N.Sz.Leznev: J.Pr.Kim.No 2, 5, /1945/
8. Szántó I., Fürst V.-né: Térhálós polimerek vizsgálata.  
MTA.Kém.Tud.Oszt. Közleményei/közlés alatt/
9. Sz.N.Usakov, Szántó I., Kandidátusi disszertáció, Leningrád, 1956.

Érkezett 1959.május 25.



Vezető: Nagy Ferenc  
a kém.tud.doktora

AZ ADSZORPCIÓS KOEFFICIENSEK MEGHATÁROZÁSÁNAK  
KINETIKUS MÓDSZERÉRŐL

Tétényi Pál

Heterogén katalitikus folyamatok leírására igen elterjedten alkalmazták a Hinshelwood és Schwab által levezetett [1,2] kinetikai egyenleteket, melyeknek általános alakja:

$$w = k \prod_{(r)} \frac{b_r p_r}{1 + \sum_{(j)} b_j p_j} a_{\infty} \quad (1)$$

Itt:  $w$ : a reakció sebessége, adott mennyiségű katalizátorra vonatkoztatva;  
 $k$ : a reakció sebességi állandója;

$p_r$  és  $p_j$ : a rendszerben jelenlévő anyagok parciális nyomása, mégpedig  
 $r = 1, 2, 3$  a kiinduló anyagokra vonatkozik, míg  $j = 1, 2, \dots, r$   
a rendszerben jelenlévő összes anyagra;

$b_r$  és  $b_j$ : a rendszerben jelenlévő anyagok Langmuir-féle adszorpciós  
koefficiensei, adszorpciós egyensúlyi állandók.

Az (1) egyenletet, mint ismeretes, úgy állíthatjuk elő, hogy a homogén reakciók egyenleteiben a koncentrációértékeket a felületi koncentrációknak a Langmuir-izotermából ismert kifejezéseivel adjuk meg.

Az (1) egyenletben szereplő  $b$  adszorpciós koefficiensek értékeinek meghatározására szolgálhat az ún. kinetikus módszer [3-6], amelynek lényege, hogy a reakció sebességéből következtetünk az adszorpcióra és az (1) típusú egyenletekből előállított egyenletrendszer megoldásával határozzuk meg az adszorpciós koefficiensek értékeit. Ennek a módszernek kétségtelen előnye, hogy segítségével a katalitikus centrumokon végbemenő adszorpció természetéről nyerhetünk felvilágosítást, ellentétben a közvetlen adszorpciós mérésekkel, melyeknek eredményei az adszorbens egész felületére jellemzők.

A kinetikus módszer alkalmazását azonban erősen megnehezíti az a körülmény, hogy az (1) típusú egyenletek levezetése közben feltételezzük a reakciókomponensek adszorpciós egyensúlyának beállítását, vagyis azt, hogy a



folyamat sebességét a felületen lejátszódó kémiai reakció sebessége, nem pedig a kiinduló anyagok adszorpciójának vagy a reakciótermékek deszorpciójának sebessége határozza meg. Ez a kinetikai kép azonban az esetek legtöbbszörében nem bizonyított és igen nehezen bizonyítható.

A Hinshelwood-Schwab módszertől eltérően vezették le a heterogén katalitikus reakciók egyenleteit Psezseckij [7] valamint Balandin és Kiperman [8]. Utóbbiak alkoholok dehidrogénezésének egyenleteit vezették le a Bodenstein-elv alkalmazásával. A levezetésnél nem éltek semmilyen feltételezéssel arra nézve, hogy melyik részfolyamat a sebességmeghatározó. Az általuk kapott egyenlet a következő:

$$w = k \frac{\left(\frac{k_1}{k_1'}\right) p_1}{\left(-1 + \frac{k}{k_1'}\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} \frac{k}{k_3'}\right) \frac{k_1}{k_1'} p_1 + \left(1 + \frac{k}{k_1'} \frac{k_2}{k_2'}\right) p_2 + \left(1 + \frac{k}{k_1'} \frac{k_3}{k_3'}\right) p_3 + \left(1 + \frac{k}{k_1'} \frac{k_4}{k_4'}\right) p_4} \quad (2)$$

Itt:  $k$ : a reakció sebességi állandója;

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  és  $k_4$  rendre az alkohol, aldehid (vagy keton), hidrogén és az esetleg jelenlévő adalék-anyag adszorpciójának sebességi állandói;

$k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_3'$  és  $k_4'$  a megfelelő deszorpciók sebességi állandók.

$$\text{Mivel } \frac{k_1}{k_1'} = b_1; \quad \frac{k_2}{k_2'} = b_2; \quad \frac{k_3}{k_3'} = b_3; \quad \frac{k_4}{k_4'} = b_4;$$

$$w = k \frac{b_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} \frac{k}{k_3'}\right) b_1 p_1 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) b_2 p_2 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) b_3 p_3 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) b_4 p_4} \quad (3)$$

A (3) egyenlet jóval több állandót tartalmaz, mint az alkohol-dehidrogénezés (3) szerinti sebességi egyenlete:

$$w = k \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4} \quad (4)$$

A (3) egyenletet Balandin és Kiperman említett dolgozatukban alkoholok dehidrogénezésére vezették le, de felírható általánosan, bármely más uni-molekulás reakcióra, korlátlan számú termék és reakcióban részt nem vevő adalékanyag betáplálása esetében is:

$$w = k \frac{b_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \left(1 + \sum_i b_i p_i\right) + \left(1 + \sum_i \frac{n_i k}{k_i'}\right) b_1 p_1} \quad (3a)$$



Itt az "1" index a kiinduló anyagra, az "i" index pedig a rendszerben jelenlévő bármely további anyagra vonatkozó mennyiségeket jelzi.

Felvetődik a kérdés, lehetséges-e a (3), illetve (3a) egyenlet segítségével a benne szereplő adszorpciós koeficiensek meghatározása? Az ezen egyenletből meghatározott koeficiensek kétségtelenül az adszorpció jellemzői, függetlenül attól, hogy melyik részfolyamat a sebességhatározó, hiszen a(3) egyenlet levezetésében semmilyen feltételezés erre nézve nem volt.

A (4) egyenlet alapján Froszt kidolgozott egy kinetikus módszert [6] az adszorpciós koeficiensek meghatározására. Az adszorpciós koeficiensek analóg módon meghatározhatók a (3a) egyenlet alapján is. Ehhez mindenképp szükséges az egyenlet integrálása.

Stacionárius áramló rendszerben lejátszódó folyamatokra:

$$w = \frac{dx}{dz} \quad (5)$$

ahol  $x$  a katalizátor-ágy  $z$  pontjáig időegység alatt elreagált anyagmennyiség,  $z$  a katalizátor-ágyban az áramlás irányában mért helykoordináta.

A (3a) egyenletben szereplő parciális nyomások értékét kifejezhetjük

$$p_i = N_i P$$

összefüggés segítségével ( $N_i$  az  $i$ -edik komponens móltörtje). Adott anyag betáplálási sebességét  $v_i$ -vel, sztöchiometriai koeficiensét  $n_i$ -vel jelölve, parciális nyomását a katalizátorágy adott pontján a következőképpen fejezhetjük ki:

$$p_i = \frac{v_i + n_i x}{\sum_1 (v_i + n_i x)} P \quad (6)$$

Az (5) és (6) kifejezéseket behelyettesítve a (3a) egyenletbe és azt integrálva az  $x = 0$  ha  $z = 0$  határfeltétellel, a következő egyenletet nyerjük:

$$v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 - x} = \alpha + \beta x \quad (7)$$

A (7) egyenlet hasonló alakú, mint Frosztnak a (4) összefüggés alapján levezetett egyenlete, eltérők csak az  $\alpha$  és  $\beta$  koeficiensek értékei. Eből is látható, hogy csupán kinetikus módszerrel nem dönthető el, hogy a katalitikus folyamatnak melyik részfolyamata a sebességhatározó, hiszen ugyanolyan típusu egyenletet kapunk, ha abból a feltevésből indulunk ki, hogy a felületi reakció a sebességhatározó, mint abban az esetben, ha mindegyik részfolyamat sebessége összemérhető, vagy a deszorpció illetve az adszorpció a sebességhatározó.

A (7) egyenletben az  $\alpha$  és  $\beta$  koeficiensek értéke a következő, ha  $P = 1$  atm, a katalizátorágy hossza pedig  $l$  :



$$\alpha = \frac{kb_1^l}{\left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) \left[ \left( \sum_1^i n_1 + \sum_2^i n_1 b_1 \right) + \frac{1}{v_1} \left( \sum_1^i v_1 + \sum_2^i v_1 b_1 \right) \right]} \quad (8a)$$

$$\beta = \frac{\left[ \left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) \left( \sum_1^i n_1 + \sum_2^i n_1 b_1 \right) - \left(1 + \frac{k}{k_2^*} + \frac{k}{k_3^*}\right) b_1 \right]}{\left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) \left[ \left( \sum_1^i n_1 + \sum_2^i n_1 b_1 \right) + \frac{1}{v_1} \left( \sum_1^i v_1 + \sum_2^i v_1 b_1 \right) \right]} \quad (8b)$$

A (7) és (8) egyenletek általános esetre vonatkoznak, amikor semmilyen megkötéssel nem élünk az unimolekulás heterogén katalitikus folyamat termékeinek, valamint a kiinduló anyagon kívül betáplált adalék-anyagok számát illetően. Konkrét esetekre a (8a) és (8b) egyenletekből kifejezhetjük az  $\alpha$  és  $\beta$  koefficienseket. Így például tiszta alkohol dehidrogénezése esetében:

$$\alpha_1 = \frac{kb_1^l}{\left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) (2 + b_2 + b_3)} \quad (9)$$

Alkohol és valamely adalék-anyag binér elegyének dehidrogénezése esetében:

$$\alpha_i = \frac{kb_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) \left[ 2 + b_2 + b_3 + \frac{v_1}{v_1} (1 + b_1) \right]} \quad (10)$$

A (9) és (10) egyenletek összevetése a következő eredményhez vezet, ha  $\alpha_1$  és  $\alpha_i$  reciprok értékeit képezzük:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{v_1}{v_1} \frac{\left(1 + \frac{k}{k_1^*}\right) (1 + b_1)}{kb_1} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{v_1}{v_1} \gamma_1 \quad (11)$$

Mint látható, az  $\frac{1}{\alpha_i}$  értékek lineárisan változnak a  $\frac{v_1}{v_1}$  értékek függvényében (1. ábra).

Az adszorpciós koefficiensek meghatározása, Froszt módszerének analógiájára, a következőképpen történik:

Meghatározzuk az  $\alpha_1$  értékeket különböző hígítású binér elegyek dehidrogénezése útján. Ezek segítségével meghatározzuk



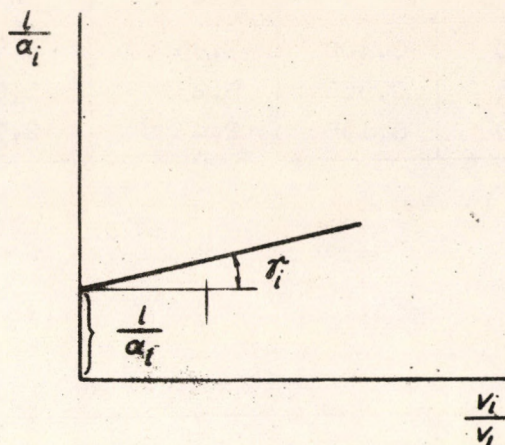
$$\gamma_i = \frac{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) (1 + b_i)}{k b_i}$$

értékét. Ezután alkohol-iners gáz elegyek dehidrogénezése útján meghatározzuk a

$$\gamma_4 = \frac{1 + \frac{k}{k_1'}}{k b_i}$$

értékét. Ugyanis iners gáz esetében  $b_4 = 0$ . Mint látható,  $\gamma_i$  és  $\gamma_4$  értékeiből már egyszerűen kiszámítható a keresett  $b_i$  érték:

$$b_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_4} - 1$$



1. ábra

Igy tehát a Froszt-féle kinetikus módszer analógiájára meghatározhatók a katalitikus centrumokon végbemenő adszorpció egyensúlyi állandói akkor is, ha nem tételezzük fel, hogy a felületi reakció a katalitikus folyamat sebességét meghatározó részfolyamat.

Meg kell jegyezni, hogy a kapott eredmény nem csak alkoholok dehidrogénezésére, hanem más unimolekulás folyamatokra is érvényes.

Az ismerttetett módszer alkalmazhatóságát bizonyítják Froszt és Antipina munkái [6], akik etilalkohol dehidratálásának kinetikáját vizsgálták alumíniumoxid katalizátoron, etilén és víz jelenlétében. E szerzők által kapott adatokat összefoglalóan az 1. táblázat tünteti fel.

Fentiek alapján az 1. táblázatban szereplő  $b$ -értékek valóban adszorpciós koeficiensek. Így azokból kiszámíthatók az adszorpció különböző termodinamikai jellemzői, az adszorpciós hő, szabad entalpia és entrópia. E mennyiségeket a 2. és 3. táblázat tünteti fel.

A 2. és 3. táblázat adatainak abszolút értékeiből egyelőre még korai volna további következtetések levonása, azonban megállapítható, hogy ezen értékek reálisak. Erre utal elsősorban az adszorpciós hő és az adszorpciós entrópia, valamint az adszorpciós szabad entalpia negatív volta, annak megfelelően, hogy az adszorpció az entrópia és a szabad entalpia csökkenésével járó exoterm folyamat.

Igy az ismerttetett módszer elvi szempontból és a kísérleti eredmények alapján egyaránt alátámasztható.



1. táblázat

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$\gamma_{\text{Ar}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$b_{\text{H}_2\text{O}} \text{ atm}^{-1}$	$b_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ atm}^{-1}$
380	0,400	7,35	6,80	17,2	16,0
415	0,366	5,23	5,67	14,5	12,2
450	0,195	2,45	2,57	12,2	11,0

2. táblázat

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$b_{\text{H}_2\text{O}} \text{ atm}^{-1}$	$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cal/mól}$	$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} \text{ e.e.}$	$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \text{ cal/mól}$
380	17,2	-3685,4	-5,65	-4810
415	14,5	-3662,0	-5,34	
450	12,2	-3600,0	-5,01	

3. táblázat

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	$b_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ atm}^{-1}$	$\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ cal/mól}$	$\Delta S_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ e.e.}$	$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{ cal/mól}$
380	16,0	-3586	-5,50	-4760
415	12,2	-3521	-5,12	
450	11,0	-3447	-4,77	



### Összefoglaló

Balandin és Kiperman egyenletének integrálásával bizonyítást nyert, hogy az adszorpciós koefфициensek meghatározásának kinetikus módszere sikerrel alkalmazható akkor is, ha a reakció nem a Hinshelwood-Schwab kinetika szerint játszódik le.

### I r o d a l o m

1. C.N.Hinshelwood: The Kinetics of Chem. Change in gaseous Systems Oxf.1929
2. G.M.Schwab, Katalyse v.Standp. d. chem. Kinetik
3. A.Balandin, A.Bork, Zs.phys.Chem. /B/ 33, 54,73,435 /1936/
4. G.M.Schwab, Zs.phys.Chem. /B/ 32, 169 /1936/
5. A.Balandin, Zs.obscsej chimii 12, 160 /1942/
6. T.Antipina, N.Froszt, Vesztn. MGU N°3, 81 /1950/  
N°8, 69 /1951/  
N°10, 79 /1951/
7. Psezseckij, Zs.Fiz.Chimii, 28, 1459 /1954/
8. A.Balandin, Sz.Kiperman, Zs.Fiz.Chimii 31, 140 /1957/

Érkezett 1959.január 9.



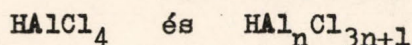




## HIG OLDATOK MÓLKONCENTRÁCIÓJÁNAK ÉS MOLEKULÁRIS ÁLLAPOTÁNAK VIZSGÁLATA IZOTERM DESZTILLÁCIÓVAL. II.

Nagy F., Dobis O., Litván G. és Tóth I.

Nem ismeretes közvetlen kísérleti bizonyíték arra vonatkozóan, hogy az aluminiumklorid molekuláris állapota vízmentes szerves apoláris oldószerekben valóban a szokásos  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  képletnek felel meg. A szokásos mólsumlymeghatározási módszerek, mint a fagyáspontcsökkenés és forrpontemelkedés mérése, a kis oldhatóság, és így a kis mólkoncentráció miatt nem alkalmazható. Az ozmózisnyomás mérése sem megfelelő, mivel nem ismeretes olyan ozmotikus hártya, mely az aránylag kis  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  molekulák számára nem átjárható. Nehézséget jelent még a mólsumlymeghatározásnál a vízmentesség szigorú betartása is. Víz hatására ugyanis az aluminiumklorid hidrolizál, és a keletkező sósav



formában reagál az aluminiumkloriddal. Ennek a savnak (polisavnak) oldhatósága, és molekuláris állapota erősen eltér az aluminiumkloridétól.

Az aluminiumklorid benzolos oldatában a molekuláris állapot meghatározására alkalmazható az előbbi közleményünkben leírt módszer /1/, ha gondoskodunk valóban vízmentes oldat elkészítéséről. A már említett okok miatt a vízmentességet igen szigorúan kell venni, és nem elegendő a szokásos szerves-kémiai értelemben vett vízmentesség. Általában ugyanis helytelen az abszolút vízmentes elnevezés, mert ilyen elvben nincs. Az utólagos víztelenítés többnyire fémnátriummal történik, mely kémiai reakció útján köti meg a vizet. Szigorúan véve azonban ez nem jelent abszolút vízmentességet, mivel minden kémiai reakció megfordítható, és így élvileg csak az egyensúlyi állandó által megszabott koncentrációig megy végbe. Sokkal helyesebb tehát nem abszolút, hanem valamire nézve vízmentesnek tekinthető oldószerről beszélni.





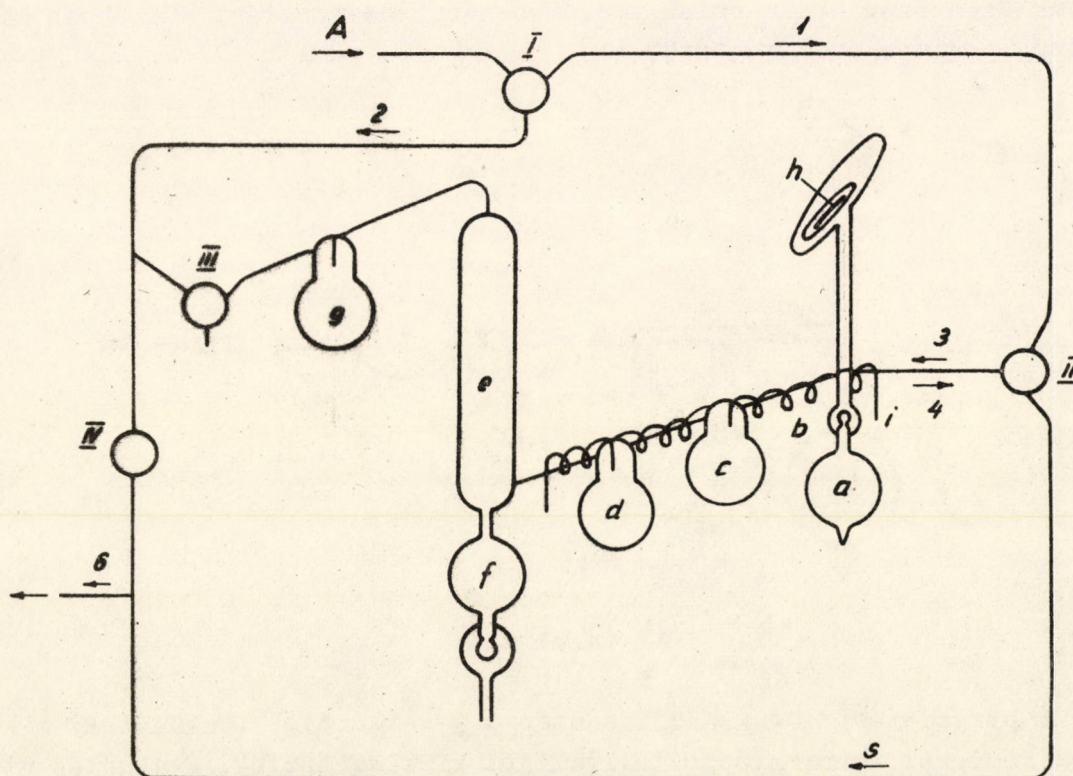


c hűtőt az alumíniumklorid a d tartályba hull. Ha már teljesen fehér termék kondenzálódik a c hűtőcsőbe, a csapok megfelelő beállításával a klórt 1, 4, 6 irányba áramoltatjuk. Ekkor a keletkező alumíniumklorid az f hűtőben csapódik le. A hűtőket időnként gázlánggal megmelegítve, az alumíniumklorid g tartályokba hull. Melegítés után a hűtőket minden esetben hideg levegő-árammal hűtjük. A g tartályokat megtelés után egyenként leforrasztjuk és lehúzzuk a berendezésről. Az a csapdában eredetileg kifagyaszott klórnak csak a második harmadát használjuk fel az előállításához, az utolsó harmadot az 1, 5, 6 irányba engedjük eltávozni. A g tartályokban felfogott alumíniumkloridot még szublimálással utólagos tisztításnak vetjük alá. A leforrasztott g tartály, melynek felépítése meg egyezik a továbbiakban használt tartályokéval, a 2. ábrán látható. A tartály a d leforrasztott csonkon keresztül volt összekötve az előállító berendezéssel. Az alumíniumkloridot tartalmazó a rész, vékonyfalú üveggömbben (b) végződik, melyet a c cső vesz körül.



2. ábra

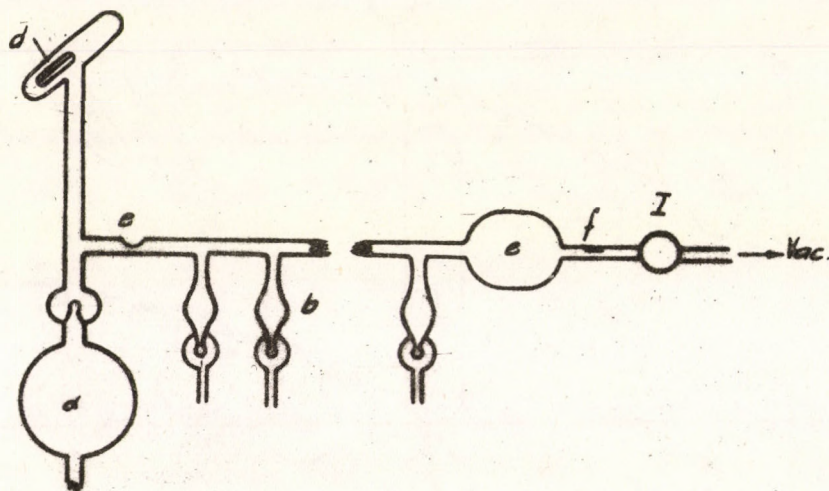
A további tisztításra szolgáló szublimáló berendezés vázlatja a 3. ábrán látható. Az eljárás menete a következő. A berendezés összeállítása után argonáramban,



3. ábra



melyet a már leírt módon szárítottunk, az egyes részeket forrasztó pisztollyal gondosan kimelegítjük, hogy az adszorbeált nedvesség is eltávozzon. Ezután egy-két órán át  $10^{-2}$  Hgmm vákuum alá helyezzük a berendezést, közben ismételtlen kimelegítve az egyes részeket. Evakuálás után az a tartályt, mely az alumíniumkloridot tartalmazza, kinyitjuk oly módon, hogy mágnes segítségével a h üvegcsőbe forrasztott vasszeget az a edény b zárógömbjére ejtegetjük, míg az el nem törlik. Az a edény kinyitása után óvatos melegítéssel a bennelévő alumíniumkloridot állandó szivattyás alatt a c tartályba szublimáljuk. Eközben a c tartályt vízzel hűtjük és az összekötő csöveket a rájuk tekert i elektromos fűtőszállal olyan hőmérsékleten tartjuk, hogy bennük az alumíniumklorid ne kondenzáljon. Ha az alumíniumkloridnak kb. négyötöd része átszublimált, az a edény melegítését megszüntetve, az alumíniumkloridot tovább szublimáljuk az előzőekben leírt módon c edényből a d-be. A további szublimációt nem vákuumban, hanem 1, 3, 6 irányu gyenge argon-áramban végezzük. Argon-áramban ugyanis, szemben a vákuumban történő szublimálással, az alumíniumklorid nem összefüggően, hanem finom por alakjában rakódik az üveg felületére. Szublimálás közben az e hűtő óvatos kopogtatásával, esetleg melegítésével, az alumíniumkloridot az f tartályba gyűjtjük. Ha eközben g csapdába is megy át alumíniumklorid, az argont a 2, 4, 5, 6 irányba áramoltatva a g tartályt melegítjük. A szublimálás befejezése után az f tartályt evakuálás közben leforrasztjuk és lehuzzuk a berendezésről. Az ily módon előállított alumíniumklorid szép fehér-szinű por. A további szétosztást a 4. ábrán látható berendezés segítségével végeztük el.



4. ábra

A berendezést összeállítás után egy-két óráig evakuáltuk, miközben az egyes részeket forrasztópisztollyal jól kimelegítettük. Evakuálás után az f megvastagítás mentén a csapot leforrasztottuk és lehúztuk a berendezésről. Ezután a már ismertetett módon kinyitottuk az a edényt, és az alumíniumkloridot óvatosan a c gömbbe szórtuk át. Az e megvastagításnál az a tartályt leforrasztottuk és lehúztuk a berendezésről. Ezután az egyes b ampullákat



óvatos rázással kb. félig (0,5-1 g) megtöltöttük alumíniumkloriddal és külön-külön leforrasztottuk és lehúztuk. További vizsgálatokra az ilyen módon elkészített alumíniumkloridot használtuk fel.

## II. Vizmentes benzol előállítása

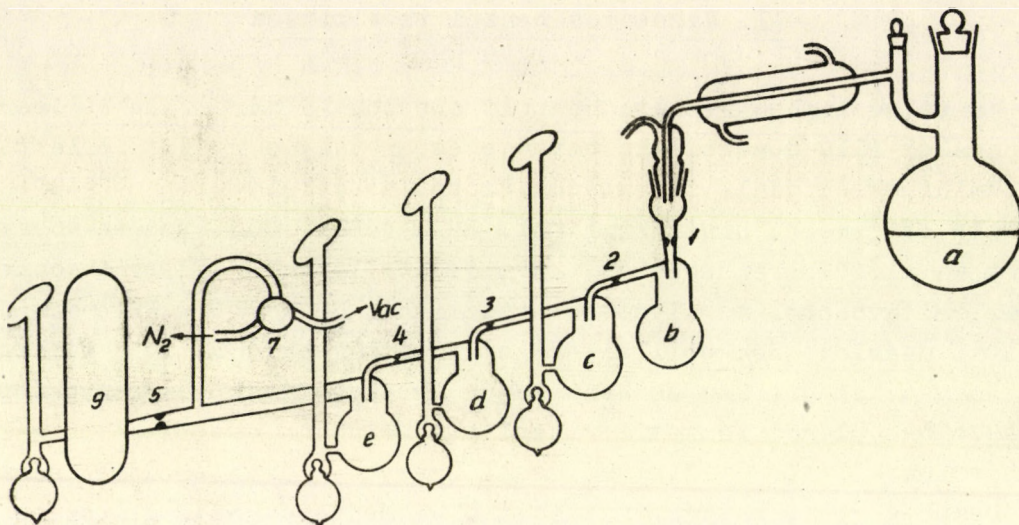
A kereskedelemben kapható benzolt először is háromfalu Widdmer-rendszerű kolonnából álló desztilláló berendezésben teljes reflux mellett kb. egy órán át alumíniumkloriddal forraltuk. Előpárlat vétele után a 79-80 °C közt átdestilláló főterméket használtuk fel. Ez a párlat még gyengén sósav-szagu volt, ezért az előző berendezésben újra desztilláltuk, amikor a sósav az előpárlattal eltávozott. Az ily módon tisztított benzolt J.R.Bercaw és A.B. Garrett által ajánlott fémketillel /2/ szárítottuk tovább. Ez a módszer azon alapszik, hogy a fém-nátrium és benzofenon reakciójának eredményeképpen keletkező benzolban oldódó fémketil vízzel a nátriumhoz hasonlóan reagál. Előnye a fémnátriummal való víztelenítéssel szemben, hogy jó oldhatósága miatt sokkal gyorsabb a víztelenítés, másrészt a vizmentes ketil kék színe jelzi, hogy az oldószer már valóban vizmentes. Az oldhatósági mérések tanúsága szerint azonban ez a benzol sem bizonyult az alumíniumkloridra nézve vizmentesnek. Ezért F.Fairbrother által ajánlott módszert követtük, mely magát az alumíniumkloridot használja fel a benzol víztelenítésére /3/.

## III. Alumíniumklorid-oldat készítése

Az előző pontban mondtak alapján a következő berendezést állítottuk össze, F.Fairbrother idézett munkájában leírt berendezés analógiájára (5. ábra). Az a edény tartalmazta a II. pontban leírt módon tisztított benzolt a nátriumketillel együtt. Az egész berendezést előzőleg a szokásos módon száraz nitrogénáramban szárítottuk. Lassu nitrogén áramban indítottuk meg a desztillációt, közben a b edényt szárazjég és aceton keverékével hűtöttük. Ha a b edény kb. háromnegyed része megtelt benzollal, a desztillációt megszüntettük, és az l helyen a készüléket leforrasztottuk. Természetesen közben a nitrogén áramlását is megszüntettük. Megvárva a benzol teljes megfagyását, 10-15 percig vákuum alá helyeztük a készüléket, majd az f csapot elzárva, a b edényben lévő benzolt külső melegvizes melegítéssel megolvasztottuk. Ujra megfagyasztva és leszivatva igyekeztünk az abszorbeált gázoktól megszabadítani a benzolt. Ezen légtelenítő eljárás után, melyet háromszor, négyszer megismételtünk, a c edényhez csatlakozó alumíniumkloridot tartalmazó ampullát, a már leírt módon kinyitottuk, és az alumíniumkloridot a c edénybe szublimáltuk, majd az ampullát tartalmazó oldalágat leforrasztottuk és lehúztuk. Közben a b edényben lévő benzolt szilárd állapotban tartottuk. A hűtőfürdőt a c edény alá helyezve és a b edényt melegítve a benzolt a c edénybe desztilláltuk.



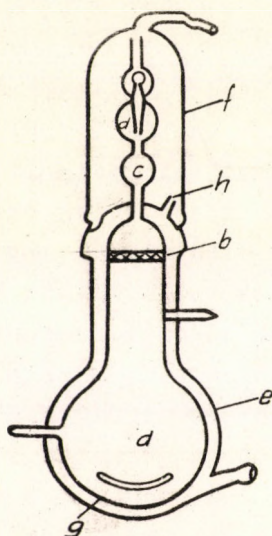
tilláltuk át. A b edényben lévő benzolnál alkalmazott légtelenítő eljárást itt is megismételtük, közben a b edényt a 2 helyen leforrasztottuk és lehúztuk a berendezés többi részéről. Légtelenítés után az előzőekben leírt módon a benzolt a d, c, majd a g edénybe desztilláltuk át. Minden egyes esetben az



5. ábra

oldatnak csak kb. háromnegyed részét desztilláltuk tovább. Ilymódon levegő teljes kizárásával végeredményképpen háromszor egymásután alumíniumkloridról desztillált benzol került az oldhatósági edénybe, ahová az alumíniumkloridot

a c edénynél leírt módon juttattuk be. A c és d edényben a benzolos oldat még enyhén sárgás színű volt, az e és g edényben viszont már teljesen színtelen. Az 5 helyen leforrasztva és lehúzva az oldhatósági edényt, annak temperáló köpenyét ultratermosztáttal kötjük össze. Keverés közben, amit külső forgómágnessel mozgásban tartott üvegsőbe forrasztott vasdrót biztosít, 6-8 óráig vártunk a kívánt hőmérsékleten a telítődés beállásáig. Az oldhatósági edény részletes vázlata a 6. ábrán látható.



5. ábra

- a - telítőedény,
- b - üvegszűrő
- c/d - mintavevő gömbök
- e/f - temperálóköpeny
- g - keverő

A telített oldat koncentrációjának és a mól-sulynak a meghatározásához szükséges alumíniumklorid-oldatot a következőképpen vettük ki az oldhatósági berendezésből: A telítési idő eltelte után az ultratermosztát vizének cirkulációját megszüntetve, az f temperáló köpenyből leengedjük a termosztát vizét, majd ezt a köpenyt levéve, a h csonkon keresztül cirkuláltatjuk az e köpenyben az ultratermosztát vizét. A temperálást gyorsan megindítva, a berendezést 180°-kal elforgatva, a telített oldatot a b üvegszűrőn keresztül a mintavevőkbe folytatjuk. Közben



a gömböket esetleg hűtjük, hogy a benzol gőznyomásának hatására minél gyorsabban folyjon át az oldat. A mintavevőket megtelítés után egyenként leforrasztjuk és lehuzzuk. A felső gömböt a mólkoncentráció, az alsót az oldat aluminiumkoncentrációjának meghatározására használjuk.

A benzolos oldat aluminiumklorid-tartalmát a következőképpen határoztuk meg: A mintavevő gömböt előbb lemértük, majd az egyik csővéget letörve, az oldatot titráló lombikba töltöttük. Az üres gömböt meleg benzollal mostuk ki, melyet szintén a titráló folyadékhoz öntöttünk. A mintavevő gömböt kiszáritva, a levágott csődarabbal együtt újra lemértük. A teli és az üres mintavevőgömb súlykülönbsége adja a benzolos oldat súlyát. A titráló lombikban az oldatot vízfürdőn majdnem szárazra pároltuk, majd desztillált vízzel felhigitottuk. Az oldat aluminiumtartalmának meghatározása L.I. Snyder /4/ módszere alapján történt. Ennek lényege az, hogy az aluminiumkloridot előbb hidroxiddá alakítja, melyből kálium-nátrium tartarát jelenlétében káliumfluorid hatására hidroxilionok válnak szabaddá, és ez lug gyanánt titrálható.

Az ismertetett oldhatósági berendezés alkalmas az aluminiumklorid oldhatóságának meghatározására különböző hőmérsékleten /5/.

#### IV. Az aluminiumklorid molekuláris állapotának meghatározása benzolban

A mólkoncentráció meghatározására a korábbi közleményünkben leírt, módosított Ulmann-féle berendezést használtuk. A mérési eredményeket a 7. ábra tünteti fel. Ezen ábra alapján kiszámítható a desztilláció sebessége, melynek értékei az 1. táblázatban és a 8. ábrán láthatók.

1. táblázat

$\Delta P$ Hgmm	4,80	18,40	30,20	38,00	50,30	62,20
v.10 Hgmm/óra	0,77	-0,75	-1,67	-2,89	-4,07	-5,20

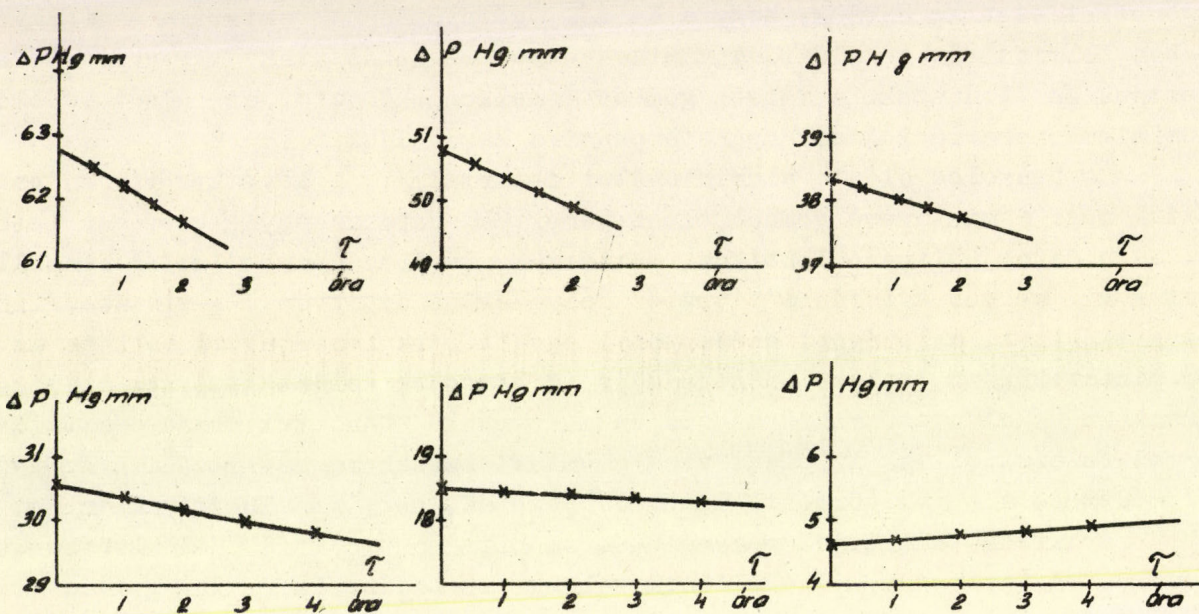
A 8. ábrából leolvasható, hogy az egyensúlyi negatív nyomás

$$\Delta P_e = 12,1 \text{ Hgmm}$$

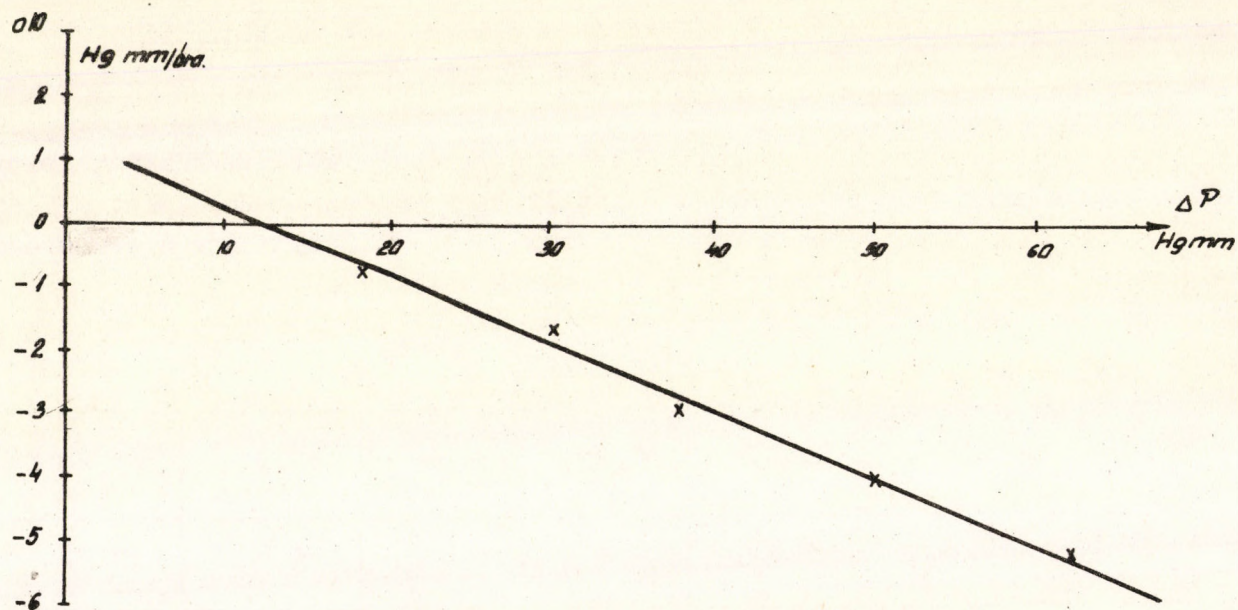
Ebből a mólkoncentráció (c) a következő képlet alapján számítható ki:

$$c = \frac{\Delta P_e}{RT}$$





7. ábra



8. ábra



Felhasználva az egyensúlyi negatív nyomás fenti értékét, az oldat moláris koncentrációja

$$c = 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mól/lit}$$

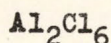
Az oldhatósági mérések alapján az oldat koncentrációja 171,7 mg/lit, így a fenti mólkonzentrációt figyelembe véve az alumíniumklorid mólsulya

$$M = 261 \text{ g}$$

Ez a mólsuly, figyelembevée, hogy az  $\text{AlCl}_3$  képletnek megfelelő mólsuly 133,3 g

$$\frac{261}{133,3} = 1,96 \approx 2$$

asszociációs foknak felel meg. Megállapítható tehát, hogy a vízmentes alumíniumklorid molekuláris állapota benzolban 22,2 C°-on



képletnek felel meg.

#### Összefoglalás

1. Módszert dolgoztunk ki vízmentes alumíniumklorid előállítására.
2. Módosított Ulmann-berendezéssel meghatározva az alumíniumklorid mólkonzentrációját benzolban, megállapítottuk, hogy a molekuláris állapot az  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  képletnek felel meg.

#### I r o d a l o m

1. Dobis O., Nagy F. és Telcs I.: KKKI Közlemények 1959. 2.
2. J.R.Bercaw és A.B.Garrett: J.Am.Chem.Soc. 1941. 78, 1956
3. F.Fayrbrother: J.Chem.Soc. 1956. 1164.
4. L.I.Snyder: Ing.Eng.Chem. Anal Edit. 17, 37, 1948.
5. Nagy F., Dobis O., Litván G. és Tóth I.: Magyar Kém.Folyóirat /közlés alatt/

Érkezett 1959.junius 4.







Spektroszkópiai Osztály Közleménye

Vezető: Varsányi György  
a kém.tud.kandidátusa

DIHALOGENBENZOLOK NORMÁLREZGÉSEINEK LESZÁRMAZTATÁSA  
A BENZOL MEGFELELŐ NORMÁLREZGÉSEIBŐL

Varsányi Gy., Holly S., Szathmáry J.

Bevezetés

Benzolszármazékok normálrezgéseinek geometriáját kísérletileg meghatározott frekvenciákból nem lehet egyértelműen megadni, még egyatomos szubsztituensek esetén sem. A benzol problémáját is csak a nagyfoku szimmetria következtében tudták megoldani, közelítő módszerek segítségével, ezek közül legelsősorban Wilson /1/, K.W.F.Kohlrausch /2/, továbbá Lord és Andrews /3/ munkájára kell hivatkoznunk. Mivel a szubsztituensek bevitelével a molekula szimmetriája rohamosan csökken s emellett az erőállandók is megváltoznak, az erőállandók és az amplitudók irány és nagyság szerinti meghatározása leküzdhetetlen nehézségekbe ütközik. Mivel azonban egyatomos szubsztituensek bevitelével a normálrezgések száma nem változik, továbbá a kísérletileg talált frekvenciákat Raman- és infravörös intenzitásuk, polarizációs viszonyaik alapján meghatározott szimmetriájú rezgésekhez lehet hozzárendelni, lehetőség nyílik arra, hogy e frekvenciákat a szubsztitúció következményeinek figyelembevételével a benzol különböző normálrezgéseire vonatkoztassuk. Hasonló eljárást követett Whiffen /4/, aki a monohalogenbenzolok normálrezgéseit származtatta le a benzoléiből.

A benzol és származékainak szimmetriaosztályait, típusait és a különböző szimmetriaműveletekre vonatkozó transzformációs sajátságait az I. táblázatban foglaltuk össze. Az 1. ábra a benzol harminc normálrezgését mutatja be, melyeket Herzberg /5/ után számoztunk. A 12. és 14. degenerált rezgések ábrája eltér a Kohlrausch /2/ és Herzberg /5/ által közltekétől (bár azok egymással sem egyeznek meg, amennyiben fordított a frekvenciahozrendelés), tekintettel arra, hogy a 12. rezgés C-H vegyérték-, a 14. pedig C-H deformációs rezgés. Az ennek megfelelő rezgésábra a Kohlrausch és Herzberg által közölt rezgések lineáris kombinációjából vezethető le, amennyiben a hexagirrel szembeni transzformációs sajátságuk nem  $e^{+i\varphi}$ , hanem  $e^{i\varphi} \pm e^{-i\varphi}$ .



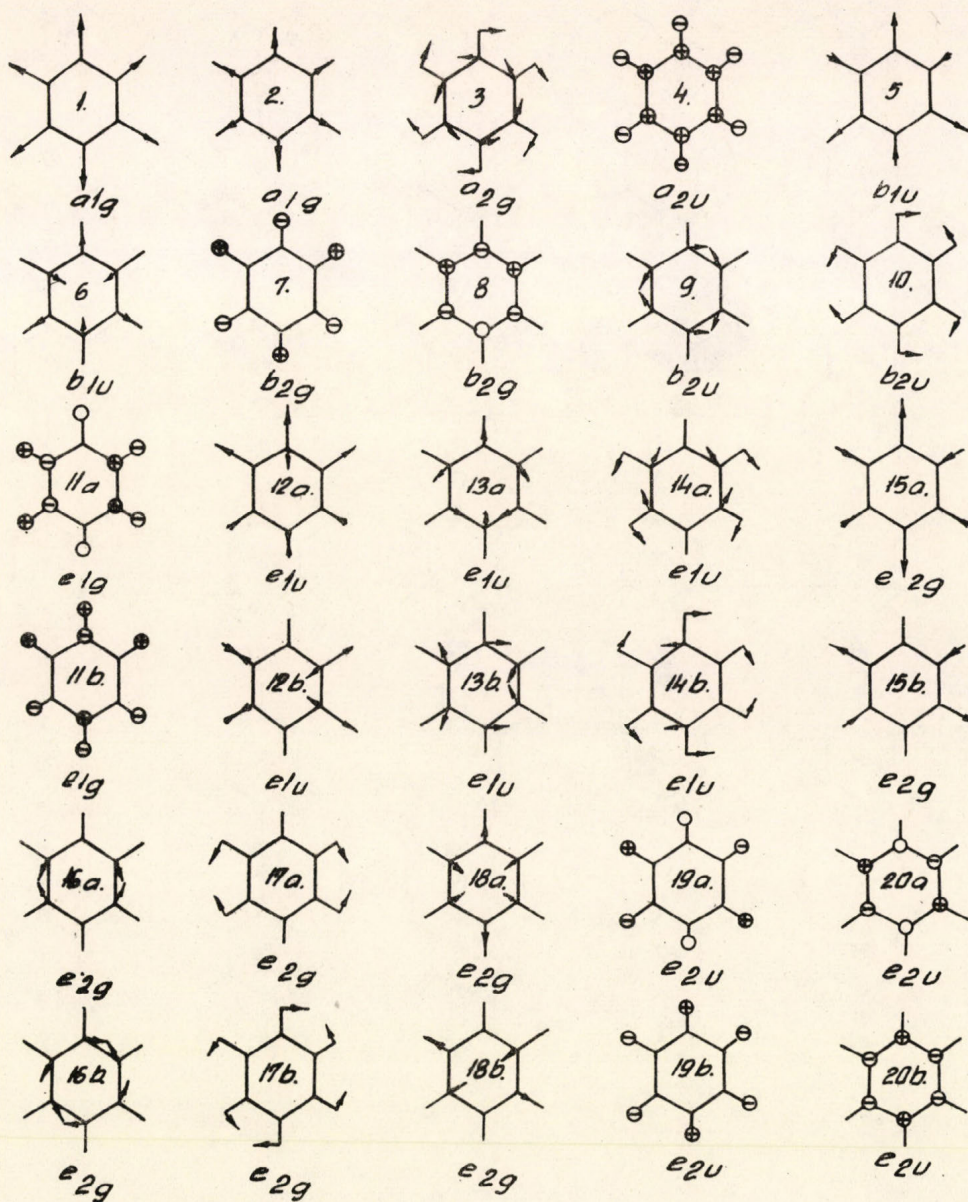
I. Táblázat

$D_{6h}$	$V_h$	$C_{2v}$	$C_{2v}^X$	$C_s$	$C_6$	$C_2^Z$	$C_2^Y$	$C_2^X$	$\sigma_h$	$\sigma_v^Y$	$\sigma_v^X$	i	N
$a_{1g}$	R $a_g$	R $a_1$	I, R $a_1$	I, R $a'$	I, R	+	+	+	+	+	+	+	2
$a_{1u}$	$a_u$	$a_2$	R $a_2$	R $a''$	I, R	+	+	+	+	-	-	-	0
$a_{2g}$	$b_{1g}$	R $b_1$	I, R $b_1$	I, R $a'$	I, R	+	+	-	-	+	-	-	1
$a_{2u}$	I $b_{1u}$	I $b_2$	I, R $b_2$	I, R $a''$	I, R	+	+	-	-	-	+	+	1
$b_{1g}$	$b_{2g}$	R $a_2$	R $b_2$	I, R $a''$	I, R	-	-	+	-	-	+	-	0
$b_{1u}$	$b_{2u}$	I $a_1$	I, R $b_1$	I, R $a'$	I, R	-	-	+	-	+	-	+	2
$b_{2g}$	$b_{3g}$	R $b_2$	I, R $a_2$	R $a''$	I, R	-	-	-	+	-	-	+	2
$b_{2u}$	$b_{3u}$	I $b_1$	I, R $a_1$	I, R $a'$	I, R	-	-	-	+	+	+	-	2
$e_{1g}$	R $b_{2g}$	R $a_2$	R $b_2$	I, R $a''$	I, R	$e^{+i\varphi}$	-	+	-	-	+	-	1
	$b_{3g}$	R $b_2$	I, R $a_2$	R $a''$	I, R	$e^{+i\varphi}$	-	-	+	-	-	+	1
$e_{1u}$	I $b_{2u}$	I $a_1$	I, R $b_1$	I, R $a'$	I, R	$e^{+i\varphi}$	-	+	-	+	-	+	3
	$b_{3u}$	I $b_1$	I, R $a_1$	I, R $a'$	I, R	$e^{+i\varphi}$	-	-	+	+	+	-	3
$e_{2g}$	R $a_g$	R $a_1$	I, R $a_1$	I, R $a'$	I, R	$e^{+2i\varphi}$	+	+	+	+	+	+	4
	$b_{1g}$	R $b_1$	I, R $b_1$	I, R $a'$	I, R	$e^{+2i\varphi}$	+	-	-	+	-	-	4
$e_{2u}$	$a_u$	$a_2$	R $a_2$	R $a''$	I, R	$e^{+2i\varphi}$	+	+	+	-	-	-	2
	$b_{1u}$	I $b_2$	I, R $b_2$	I, R $a''$	I, R	$e^{+2i\varphi}$	+	-	-	-	+	+	2
				$D_{6h}$	X	X	X	X	X	X	X	X	
				$V_h$		X	X	X	X	X	X	X	
				$C_{2v}$			X		X		X		
				$C_{2v}^X$				X	X	X			
				$C_s$					X				

A szimmetriatípusok szimbólumai mellett szereplő I és R betűk az infravörös-ill. Raman-aktivitásra vonatkoznak. A táblázat alján található csillagok azokat a szimmetriaelemeket jelölik, melyekkel az egyes pontcsoportok rendelkeznek. N a normálrezgések számára utal.



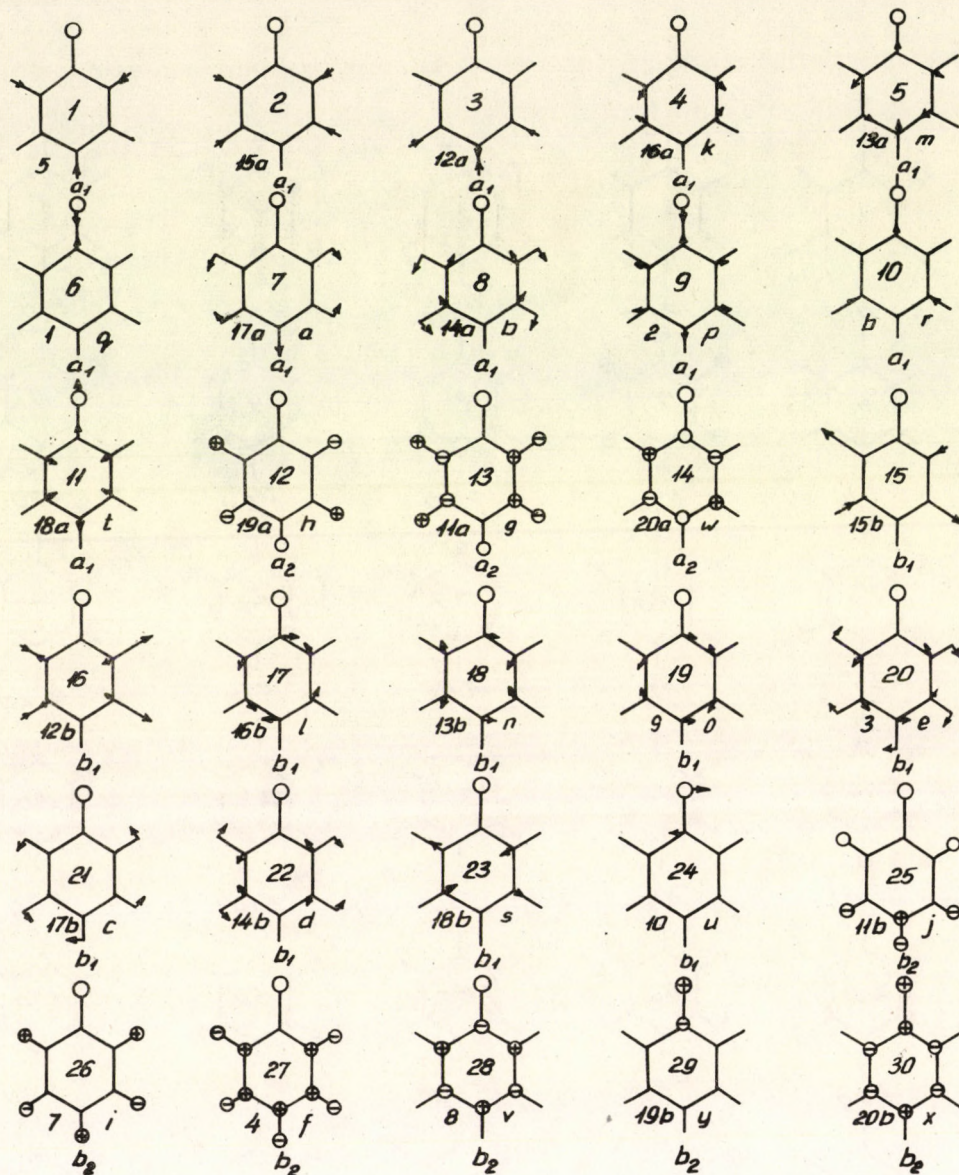
Ugyanezt a módosított rezgésábrát tünteti fel Garigou-Lagrange, Josien és Lebas /6/ is.



1. ábra

A 2. ábra a nagyrészt Whiffen által közölt monohalogénbenzol-normálrezgéseket mutatja be, kiegészítve az 1., 2., 3., 15. és 16. sorszámú C-H vegyértékrezgésekkel, melyek Whiffen ábráján nem szerepelnek. Módosítani





2. ábra

kellett az 1,3- és 1,4-deuterofluorbenzol normálfrekvenciáinak tanulmányozása alapján még a benzol 2. és 17a rezgéseinek megfelelő 9. és 7. rezgés ábráját is /7/. A 9. rezgésben Whiffen szerint a 2,4,6-helyzetű szénatomok rezegnek nagyobb amplitudóval. Ezzel szemben egy deutériumatom bevitelével, a 3-as szénatomon végrehajtott izotópos szubsztitúció nagyobb mértékben csökkentette a frekvenciát, mint a 4-es szénatomon végzett helyettesítés. A frekvenciamenet ugyanaz volt, mint a benzolban 6., fluorbenzolban 10. számú nor-



málrezgés esetében. Eszerint mindkét rezgésben az 1,3,5-helyzetű szénatomok rezegnek nagyobb amplitudóval, ami nem meglepő, hiszen ezeken az atomokon kisebb a relatív elektronsűrűség, a különbség az, hogy előbbiben az 1-es szénatom és a halogén ellentétes, utóbbiban azonos irányban leng ki. Ugyanez a véleménye egyébként Anno és Matubara szerzőknek /8/ is. A 17a ill. a fluorbenzol 7. rezgése esetében lényeges frekvenciacsökkenést lehetett tapasztalni mind az 1,3-, mind az 1,4-deuterofluorbenzol spektrumában a fluorbenzolhoz képest, sőt utóbbiban valamivel nagyobb, ami arra mutat, hogy a 4-es szénatomon lévő hidrogén is résztvesz a rezgésben.

A dihalogénbenzolok normálrezgéseinek tanulmányozásában vizsgálatainkat kiterjesztettük egyes származékok ultraibolya gőzspektrumaira is. Mivel a fluorszármazékok ultraibolya spektrumában vannak a legélesebb sávok, vizsgálatainkat a tiszta és vegyes fluorvegyületekre összpontosítottuk. Beszámolónkban ezért a p- és m-difluorbenzol, valamint a három klórfluor- és brómfluorbenzol izomer normálrezgéseinek tárgyalására térünk ki.

Az infravörös sávok besorolásánál igen jó szolgálatot tesz a gőzspektrumok sávalakjainak analízise. Az elméleti sávalakok ismeretében a vegyesen szubsztituált származékok infravörös gőzspektrumában meg lehetett állapítani a hibrid sávok alakjából az átmeneti momentum irányát. A legkisebb tehetetlenségi nyomatéku tengely irányát szélsőértékszámítással határoztuk meg.

#### P-diszubsztitúció

A p-difluorbenzol rezgési frekvenciáiként Ferguson, Hudson és Nielsen /9/ adatait fogadtuk el. Figyelemreméltó újabb publikáció Sztojilkovics és Whiffen cikke /10/, melynek néhány értelmezésével azonban sajnos nem értünk egyet. Ez különösen az  $a_g$  szimmetriájú rezgésekre vonatkozik. Szerzők a  $840\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő igen erős és polarizált Raman-vonalat egy Fermi-rezonancia következtében megerősödő felhangnak minősítik, ami nehezen elfogadható, mivel ez és a szomszédságában lévő  $859\text{ cm}^{-1}$ -es vonal a spektrum legerősebb két vonala. Utóbbi szerzők deformációs gyűrűrezgésnek minősítik, holott az ultraibolya spektrum igazolja, hogy ez a gyűrű lélegzőrezgése, tekintettel arra, hogy ott a legerősebb szériát produkálja. A  $840\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú sáv az ultraibolya spektrumban is megjelenik 1-0 átmenetben, de több mint nagyságrenddel gyengébb a lélegzőrezgés 1-0 sávjánál. A feltételezett felhang frekvenciája  $854\text{ cm}^{-1}$  volna, Fermi-rezonanciáról ilyen különböző intenzitások mellett azonban nem lehet beszélni. Sztojilkovics és Whiffen a többi dihalogénbenzoltól extrapolálva arra az eredményre jutott, hogy a lélegzőrezgés frekvenciája  $1142\text{ cm}^{-1}$ , ez azonban semmiesetre sem azonosítható a gerjesztett elektronállapotban  $819\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú domináló rezgéssel. Ultraibolya spektrumvizsgálataink megegyezésben vannak Cooper /11/ adataival. Az extrapolálás nem tekinthető megnyugtató módszernek, mivel alig van



a fluorvegyületeknek olyan fizikai és kémiai tulajdonsága, mely a többi halogénvegyületek viselkedéséből extrapolálható volna.

A benzol harminc normálrezgése közül hat C-H vegyérték ( $\nu$  C-H), hat C-H síkban deformációs ( $\delta$  C-H), hat C-H merőleges ( $\perp$  C-H), egy lélegző (ring), öt C-C vegyérték ( $\nu$  C-C), három C-C síkban deformációs ( $\delta$  C-C-C)-s három C-C merőleges ( $\perp$  C-C-C) rezgés van. Legelőször azt kell eldönteni, hogy a halogének helyettesítésével mely C-H rezgések jellege alakul át C-X jelleggé. A meggondolás nem azonos vegyérték- és deformációs rezgések esetében. Ha síkban deformációs rezgésekben a halogén és a szomszédos szubsztituátlan hidrogének azonos irányu forgatónyomatékokat adnának, ezt a gyűrű ellenkező irányu forgatónyomatékokat eredményező rezgésének kellene kompenzálnia. Mivel azonban a halogén és hidrogének tömege erősen eltér, a velük közvetlenül kapcsolt szénatomok amplitudója is igen különböző volna, aminek következtében a rezgés inkább C-C vegyértékrezgésnek minősülne. A halogén és hidrogének ellenkező forgatónyomatéka esetén azonban a gyűrűre jóval kisebb szerep hárul, tehát a rezgés lehet C-X deformációs jellegű, mivel a halogén rezgéséből származó forgatónyomatékokat javarészt a hidrogének is képesek kompenzálni. Az egyirányu forgatónyomatékokat adó C-H deformációs rezgésekből azonban nem lesz C-C vegyértékrezgés az egyik hidrogén halogénnel történő szubsztitúciója révén, mivel gyűrűrezgések a benzol esetében is szép számmal vannak, hanem a halogén nagyrészt kikapcsolódik a rezgésből, és az megmarad C-H deformációs rezgésnek. Teljesen hasonló gondolatmenetet folytathatunk a C-H ill. C-X merőleges rezgésekre, melyekben a halogén és a hidrogének által képviselt tranzlációt a gyűrű különböző amplitudójú ellentétes tranzlációjának kellene kompenzálnia, ami merőleges gyűrűrezgést eredményezne. Más a helyzet a C-H vegyértékrezgéseknél, tekintettel arra, hogy itt az egyirányu kilengés a gyűrűtől függetlenül is valódi rezgést jelent. Itt tehát éppen ellenkezőleg, egy ellenkező irányu halogén-hidrogén rezgésmód járna együtt egy C-C síkban deformációs rezgéssel, és az azonos irányu amplitudók esetén válik a rezgés C-X vegyérték jellegűvé. Ellenkező irányu amplitudók esetén a rezgés C-H vegyértékrezgés marad. Mindehből azt a szabályt állíthatjuk fel, hogy azokból a deformációs C-H rezgésekből lesz a megfelelő C-X rezgés, melyekben a halogénnel szomszédos hidrogének ellenkező, és azokból a vegyértékrezgésekből C-X vegyértékrezgés, melyekben a szomszédos hidrogének azonos fázisban rezegnek.

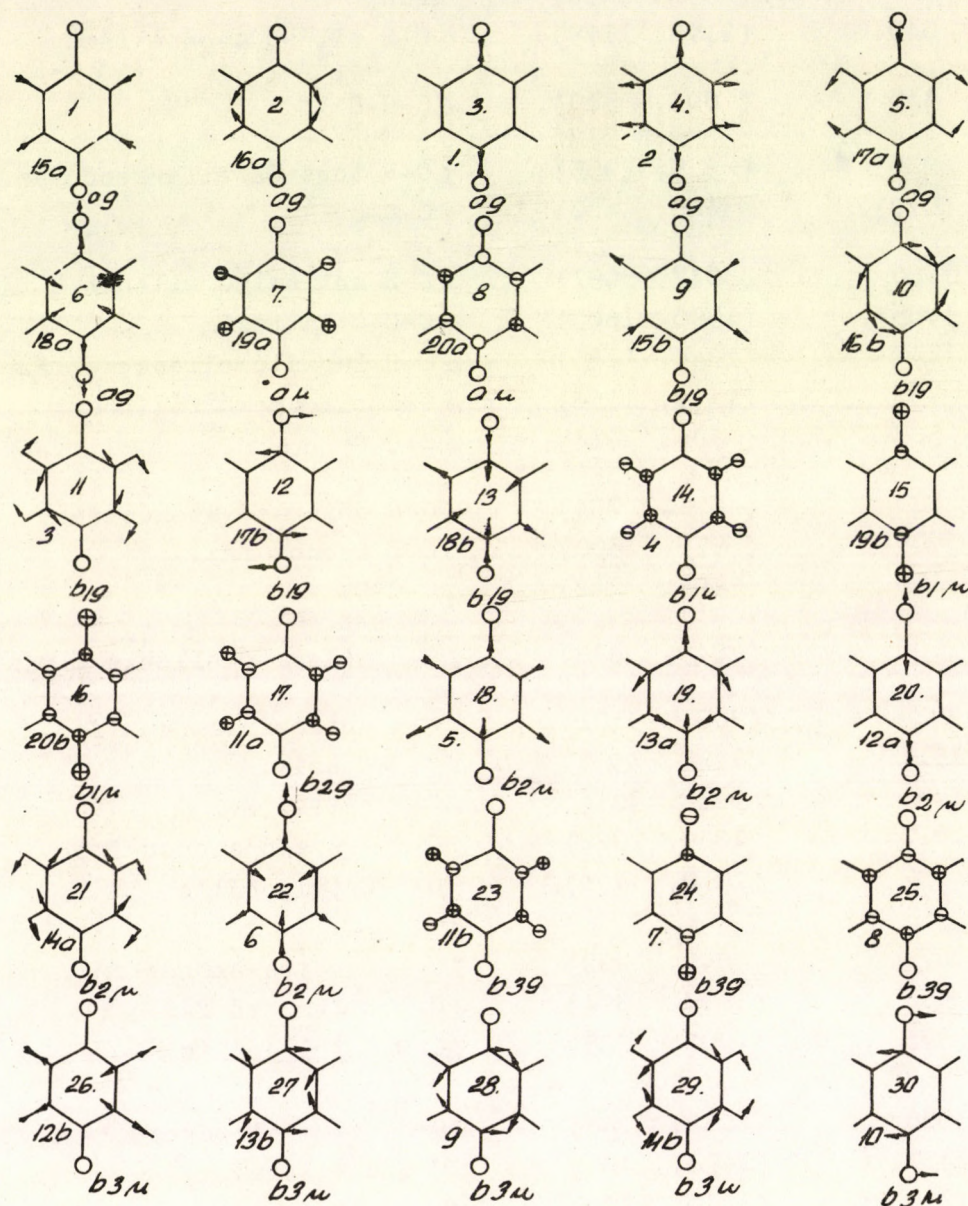
A p-difluorbenzol rezgési frekvenciái a II. táblázatban találhatók, kiegészítve a rezgés jellegének megjelölésével, valamint zárójelben a benzol és fluorbenzol megfelelő rezgésének frekvenciájával. A rezgések képe a 3. ábrán látható, zárójelben a benzol megfelelő normálrezgésének sorszámával. A benzol hat C-H vegyértékrezgéséből kettő alakul át C-F vegyértékrezgéssé, melyek közül az egyik azonos, a másik ellenkező fázisú. A fenti elvek alapján ez a benzol 1. és 12a rezgése, itt a 3. és a 20. rezgés. C-F síkban deformációs rezgésmód lesz a benzol 17b és 10. rezgéséből (itt 12. és 30.), C-F merőleges rezgésmód a benzol 19b és 7. rezgéséből (itt 15. és 24.). A két u-



## II. Táblázat

$a_g$	1.	3084 $\text{cm}^{-1}$	(3047, 3067)	$\nu\text{C-H}$ szim. azonos fázisban	15a
	2.	1617	(1596, 1596)	$\nu\text{C-C}$ szim.	16a
	3.	1245	(3062, 1220)	$\nu\text{C-F}$ szim.	1.
	4.	859	( 992, 1008)	ring	2.
	5.	840	(1178, 1175)	$\delta\text{C-H}$ ollózó azonos fáz. + $\nu\text{C-F}$	17a
	6.	415	( 606, 519)	$\delta\text{C-C-C}$	18a
$a_u$	7.	(935)	( 975, 955)	$\gamma\text{C-H}$ torziós ellenkező fáz.	19a
	8.	(370)	( 405, 400)	$\gamma\text{C-C-C}$	20a
$b_{1g}$	9.	3080	(3047, 3091)	$\nu\text{C-H}$ antiszim. ellenkező fáz.	15b
	10.	1285?	(1596, 1603)	$\nu\text{C-C-C}$ antiszim.	16b
	11.	1142	(1340, 1235)	$\delta\text{C-H}$ kaszáló ellenkező fáz.	3.
	12.	635	(1178, 1156)	$\delta\text{C-F}$ ellenkező fázisban	17b
	13.	507	( 606, 614)	$\delta\text{C-C-C}$	18b
$b_{1u}$	14.	833	( 671, 754)	$\gamma\text{C-H}$ bőlogató azonos fáz.	4.
	15.	509	( 975, 500)	$\gamma\text{C-F}$ azonos fáz.	19b
	16.	186	( 405, 242)	$\gamma\text{C-C-C}$	20b
$b_{2g}$	17.	800	( 849, 826)	$\gamma\text{C-H}$ bőlogató ellenkező fáz.	11a
$b_{2u}$	18.	3028	(3071, 3101)	$\nu\text{C-H}$ antiszim. azonos fáz.	5.
	19.	1511	(1478, 1499)	$\nu\text{C-C-C}$ szim.	13a
	20.	1183	(3063, 3044)	$\nu\text{C-F}$ antiszim.	12a
	21.	1012	(1038, 1022)	$\delta\text{C-H}$ kaszáló azonos fáz.	14a
	22.	737	(1010, 808)	$\delta\text{C-C-C}$ trigonális	6.
$b_{3g}$	23.	887	( 849, 982)	$\gamma\text{C-H}$ torziós azonos fáz.	11b
	24.	692	( 995, 894)	$\gamma\text{C-F}$ ellenkező fáz.	7.
	25.	375	( 703, 685)	$\gamma\text{C-C-C}$ trigonális	8.
$b_{3u}$	26.	3088	(3063, 3058)	$\nu\text{C-H}$ szim. ellenkező fáz.	12b
	27.	1437	(1478, 1460)	$\nu\text{C-C}$ antiszim.	13b
	28.	1212	(1310, 1324)	$\nu\text{C-C}$ trigonális	9.
	29.	1085	(1038, 1066)	$\delta\text{C-H}$ ollózó ellenkező fáz.	14b
	30.	350	(1150, 405)	$\delta\text{C-F}$ azonos fáz.	10.





3. ábra

többi párból az elsők a molekula síkjára merőleges szimmetriatengelyre (z-tengely) szimmetrikusak, a másodikak antiszimmetrikusak. A fluoratomok gyűrű síkjára merőleges orientációju osztatlan p-elektronpárjainak a közvetlenül kapcsolt szénatom  $\pi$ -elektronjával létrejövő kölcsönhatására mutat, az, hogy



a C-F vegyértékrezgések frekvenciája nagyobb, mint alifás fluorvegyületekben, továbbá a merőleges C-F rezgések frekvenciájának átlaga is nagyobb, mint a síkban deformációs C-F rezgéseké. A deformációs rezgések esetében a merőleges rezgés együttjár a kölcsönhatásból származó pályaatlapolás rezgés közbe-ni állandó változásával, a síkban deformációs rezgés azonban ezt az átlapo-lást nem érinti. Ennek értelmében a merőleges rezgés erőállandója nagyobb, mint a síkrezgésé.

A vitás  $840\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú rezgés a benzolban a 17a, itt az 5. sor-számot viseli. Ferguson és munkatársai /9/ szerint C-H síkban deformációs rezgés, ami valóban kissé ellentmondó a kis frekvenciának és a nagy Raman-intenzitásnak. A korábban már említett 1,4-deuterofluorbenzol vizsgálatából azonban kiderült, hogy a rezgésben a 4-es helyzetű hidrogén is résztvesz, tehát a rezgés részben C-H deformációs, részben C-F vegyérték, részben C-C deformációs rezgésként jelentkezik. Feltűnően kis frekvenciája van a 4., 10., 16. és 25. rezgésnek (a benzolban 2., 16b, 20b és 8.), amit a két fluor fő-leg o-helyzetre ható erős -I hatásával magyarázhatunk. Ez egyben azt is meg-okolja, miért nem lehet ezekre a frekvenciákra a nem fluortartalmu dihalo-génbenzolok frekvenciáiból extrapolálni. Fenntartással közöljük a 10. rezgés  $1285\text{ cm}^{-1}$  frekvenciáját, mivel egyedüli példa volna, hogy a benzol 16a és 16b (előbbi frekvenciája itt  $1617\text{ cm}^{-1}$ ) rezgéseinek frekvenciája között több mint  $300\text{ cm}^{-1}$  különbség van, de elképzelhető, hogy mivel a C-C vegyértékrez-gés előbbinél a 2,3 ill. 5,6 helyzetű szénatomok kötésére, utóbbinál viszont éppen az o-helyzetű szénatomok kötésére koncentrálódik, a fluoratomok -I ha-tása csak utóbbi frekvenciáját befolyásolja.

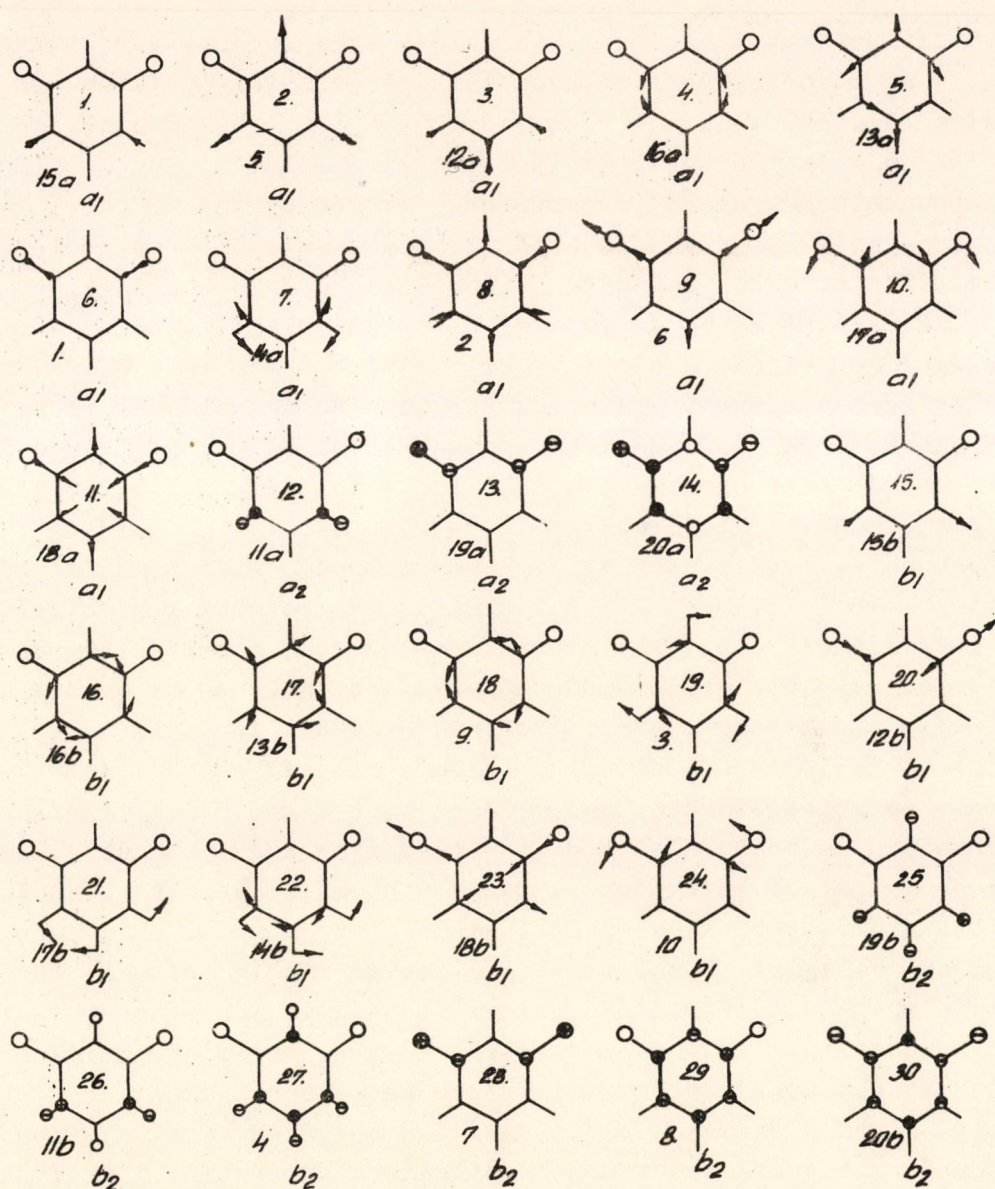
A p-klórfluorbenzol és p-brómfluorbenzol rezgési frekvenciái a III. táblázatban találhatók. Zárójelben itt a benzol és a p-difluorbenzol megfe-lelő rezgéseinek frekvenciáit tüntettük fel. Részletesen vizsgáltuk és ér-telmeztük az ultraibolya gőzspektrumokat /12/, az alaprezgések frekvenciáira vonatkozólag Narasimham, El-Sabban és Nielsen /13/ adatait és besorolásait fogadtuk el. Egy-két ellentmondás itt is található idézett szerzők, valamint Sztojilkovics és Whiffen /14/ besorolásai között. Ennek legkirívóbb jelensé-ge, hogy utóbbiak az extrapolációs módszer következetes alkalmazása miatt kénytelenek nem alaprezgésnek minősíteni a p-klórfluorbenzol infravörös spektrumában rendkívül intenzív  $753\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú sávot. A p-difluorben-zol jellegzetes kislekvenciájú rezgéseinek frekvenciája nő, mivel az egyik fluoratomot lényegesen kisebb -I hatású klórral ill. brómmal cseréltük ki, és az orto-helyzetű szénatomokkal szemben végbemenő rezgésekben a klórral ill. brómmal szomszédos kötések nagyobb frekvenciája dominál. Fel kell minden-esetre figyelni arra a jelenségre, hogy a lélegző rezgés frekvenciája - a p-difluorbenzol kivételével - valamennyi származékban nagyobb, mint a benzol-ban. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a hexagonális szimmetria megszűnésével az egyes szénatomok rezgésiránya eltér a radiálistól, ily módon a tiszta lé-legzőrezgés bizonyos mértékben vegyértékrezgés jelleget ölt. A lélegzőrezgés azonosítására a különböző származékokban a legbiztosabb módszer az ultraibo-lya elektron-vibrációs spektrumban megkeresni a legerősebb szériához



## III. Táblázat

		p-Cl-F	p-Br-F			
$a_1$	1.	3184	3170	$\text{cm}^{-1}$	(3047, 3084)	$\nu\text{C-H}$ szim. azonos fáz. 15a
	2.	3078	3077		(3071, 3028)	$\nu\text{C-H}$ antiszim. azonos fáz. 5.
	3.	1596	1586		(1596, 1617)	$\nu\text{C-C}$ szim. 16a
	4.	1489	1485		(1478, 1511)	$\nu\text{C-C-C}$ szim. 13a
	5.	1232	1228		(3062, 1245)	$\nu\text{C-X}$ szim. 1.
	6.	1154	1155		(3063, 1183)	$\nu\text{C-X}$ antiszim. 12a
	7.	1090	1066		( 992, 859)	ring 2.
	8.	1015	1013		(1038, 1012)	$\delta\text{C-H}$ kaszáló azonos fáz. 14a
	9.	815	810		(1178, 840)	$\delta\text{C-H}$ ollózó azonos fáz. +C-F 17a
	10.	680	596		(1010, 737)	$\delta\text{C-C-C}$ trigonális 6.
	11.	376	290		( 606, 415)	$\delta\text{C-C-C}$ 18a
$a_2$	12.	868	868		( 975, 935)	$\gamma\text{C-H}$ torziós ellenkező fáz. 19a
	13.	839	831		( 849, 800)	$\gamma\text{C-H}$ bőlogató ellenkező fáz. 11a
	14.	368	340		( 405, 370)	$\gamma\text{C-C-C}$ 20a
$b_1$	15.	3152	3188		(3063, 3088)	$\nu\text{C-H}$ szim. ellenkező fáz. 12b
	16.	3101	3115		(3047, 3080)	$\nu\text{C-H}$ antiszim. ellenkező fáz. 15b
	17.	1596	1597		(1596, 1285)	$\nu\text{C-C-C}$ antiszim. 16b
	18.	1403	1400		(1478, 1437)	$\nu\text{C-C}$ antiszim. 13b
	19.	1289	1289		(1310, 1212)	$\nu\text{C-C}$ trigonális 9.
	20.	1266	1274		(1340, 1142)	$\delta\text{C-H}$ kaszáló ellenkező fáz. 3.
	21.	1126	1090		(1038, 1085)	$\delta\text{C-H}$ ollózó ellenkező fáz. 14b
	22.	630	627		(1178, 635)	$\delta\text{C-X}$ ellenkező fáz. 17b
	23.	420	416		( 606, 507)	$\delta\text{C-C-C}$ 18b
	24.	336	323		(1150, 350)	$\delta\text{C-X}$ azonos fáz. 10.
$b_2$	25.	936	931		( 849, 887)	$\gamma\text{C-H}$ torziós azonos fáz. 11b
	26.	827	824		( 671, 833)	$\gamma\text{C-H}$ bőlogató azonos fáz. 4.
	27.	753	753		( 995, 692)	$\gamma\text{C-X}$ ellenkező fáz. 7.
	28.	691	689		( 703, 375)	$\gamma\text{C-C-C}$ trigonális 8.
	29.	499	487		( 975, 509)	$\gamma\text{C-X}$ azonos fáz. 19b
	30.	267	224		( 405, 186)	$\gamma\text{C-C-C}$ 20b





4. ábra

alapfrekvenciát. A szubsztitúciókkal a vegyértékrezgés jelleg erősödésére egyébként jellemző az a jelenség, hogy az o-klórfluor- és brómfluorbenzol elektron-vibrációs spektrumában egy a benzolban tiszta C-C vegyértékrezgés már erősebb szériát ad, mint az eredeti lélegzőrezgés. A klór és bróm fluor-nál nagyobb konjugációs készségét a C-X merőleges rezgések átlagos frekvenciájának növekedése illusztrálja. A p-difluorbenzol négy kisfrekvenciájú rezgésének megfelelő rezgések a 7., 17., 28. és 30. sorszámot viselik.



A m-difluorbenzol elektron-vibrációs spektrumának részletes vizsgálata mellett az alaprezgések frekvenciáiban Ferguson, Collins és Nielsen /15/ adataira támaszkodtunk. A frekvenciákat a IV. táblázatban, a rezgések képét a 4. ábrán mutatjuk be. A táblázatban zárójelben a benzol, fluorbenzol és p-difluorbenzol megfelelő rezgéseinek frekvenciája, az ábrán a benzol megfelelő rezgésének sorszáma látható. Azonos fázisu C-F vegyértékrezgés a 6., ellenkező fázisu a 20. rezgés (a benzolban 1. és 12b). A négy C-H vegyértékrezgés közül tehát három  $a_1$  és egy  $b_1$  szimmetriájú, szemben a p-dihalogénbenzoloikkal, melyeknél a négy közül kettő  $a_1$  és kettő  $b_1$  szimmetriájú volt. Depolarizációs viszonyok alapján Ferguson és munkatársai is ugyanilyen besorolást adnak. A C-F deformációs rezgések közül ollózó jellegű a 10., kaszáló a 24. rezgés (a benzolban 17a ill. 10.), bőlogató a 28., torziós a 13. rezgés (a benzolban 7. ill. 19a).

Ferguson és munkatársainak /15/ besorolását mindazonáltal egy esetben módosítani kellett, mert két  $b_1$  szimmetriájú rezgést regisztrálnak  $1600\text{ cm}^{-1}$  körüli frekvenciákhoz. Ekkora frekvenciák csak a benzol 16. degenerált rezgéspárjának megfelelő rezgésmódokhoz tartozhatnak, ebből pedig az egyik  $a_1$  szimmetriájú kell hogy legyen. Ehelyett viszont az egyik  $a_1$ -nek minősített rezgést át kellett minősíteni  $b_1$  szimmetriájúvá. Ez valószínűleg a Ramanban gyenge és infravöröshen nem kifejezetten B-konturral rendelkező  $1256\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú sávnak felel meg (a táblázatban a 19. rezgés). Ramanban a lélegzőrezgés mellett igen intenzív még a 9. normálrezgés is (benzolban 6.). A benzol 6. normálrezgésének megfelelő Raman-sávok a m- és o-diszubsztituált származékokban, valamint monoszubsztituáltakban mindig erősek, tekintettel arra, hogy félig-meddig trigonális szimmetriájú lélegzőrezgésnek tekinthető. A vegyesen szubsztituált p-származékokban közepes erősségű, mivel az azonosan diszubsztituáltakban a rezgés tiltott a Raman-spektrumban.

Az elég nagy számban előforduló C-H rezgések frekvenciasorrendjét abból az elvből kiindulva lehet megállapítani, hogy részint a frekvencia elmentéses menetű a rezgésben résztvevő szomszédos hidrogénatomok számával (1. Bellamy /16/), azonos szomszédos hidrogénatomszám esetén pedig az egyirányú rezgések frekvenciája lesz kisebb. Látszólagos ellentmondást találunk a síkban deformációs C-H rezgések sorában, ui.  $1200\text{ cm}^{-1}$  fölött a benzolban is csak egyetlen C-H deformációs rezgés található, a 3. sorszámu,  $1340\text{ cm}^{-1}$  frekvenciával. Ebben a rezgésben azonban a szénváznak is részt kell vennie, mert különben a hidrogének rotációt okoznának. Az  $a_1$  rezgések sorában csak a két legkisebb frekvencia hozzárendelése problematikus, tekintettel azonban arra, hogy a legkisebb  $b_1$  rezgés frekvenciája  $459\text{ cm}^{-1}$ , amely egy kaszáló C-F rezgéshez tartozhatik csak, nyilvánvaló, hogy az ollózó C-F rezgés frekvenciájának nagyobbnak kell lennie. A  $b_1$  rezgések besorolásában az azonos szimmetriájú monofluorbenzol Raman- és infravörös intenzitásviszonyait használtuk fel analógiaképpen /17/. Ezzel lehetett hozzárendelni az azonos intenzitásmenet alapján a két legkisebb frekvenciához a megfelelő normálrezgéseket va-



## IV. Táblázat

$a_1$	1.	3096 $\text{cm}^{-1}$	(3047, 3067, 3084)	$\nu$ C-H azonos fáz.	15a
	2.	3087	(3071, 3101, 3028)	$\nu$ C-H trigonális	5.
	3.	3049	(3063, 3044, 1183)	$\nu$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	12a
	4.	1616	(1596, 1596, 1617)	$\nu$ C-C szim.	16a
	5.	1454	(1478, 1499, 1511)	$\nu$ C-C-C szim.	13a
	6.	1279	(3062, 1220, 1245)	$\nu$ C-F azonos fáz.	1.
	7.	1068	(1038, 1022, 1012)	$\delta$ C-H ollózó	14a
	8.	1008	( 992, 1008, 859)	ring	2.
	9.	736	(1010, 808, 737)	lélegző trigonális	6.
	10.	524	(1178, 1175, 840)	$\delta$ C-F ollózó	17a
	11.	331	( 606, 519, 415)	$\delta$ C-C-C	18a
$a_2$	12.	879	( 849, 826, 800)	$\tau$ C-H torziós	11a
	13.	599	( 975, 955, 935)	$\tau$ C-F torziós	19a
	14.	251	( 405, 400, 370)	$\tau$ C-C-C	20a
$b_1$	15.	3096	(3047, 3091, 3080)	$\nu$ C-H ellenkező fáz.	15b
	16.	1604	(1596, 1603, 1285)	$\nu$ C-C-C antiszim.	16b
	17.	1497	(1478, 1460, 1437)	$\nu$ C-C antiszim.	13b
	18.	1339	(1310, 1324, 1212)	$\nu$ C-C trigonális	9.
	19.	1256	(1340, 1235, 1142)	$\delta$ C-H trigonális	3.
	20.	1158	(3063, 3058, 3088)	$\nu$ C-F ellenkező fáz.	12b
	21.	1119	(1178, 1156, 635)	$\delta$ (C-H) <sub>3</sub> antiszim.	17b
	22.	952	(1038, 1066, 1085)	$\delta$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	14b
	23.	514	( 606, 614, 507)	$\delta$ C-C-C	18b
	24.	459	(1150, 405, 350)	$\delta$ C-F kaszáló	10.
$b_2$	25.	862	( 975, 500, 509)	$\tau$ (C-H) <sub>3</sub> antiszim.	19b
	26.	849	( 849, 982, 887)	$\tau$ C-H bólogató	11b
	27.	774	( 671, 754, 833)	$\tau$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	4.
	28.	674	( 995, 894, 692)	$\tau$ C-F bólogató	7.
	29.	478	( 703, 685, 375)	$\tau$ C-C-C trigonális	8.
	30.	235	( 405, 242, 186)	$\tau$ C-C-C	20b



lamint a benzol 3. és 9. normálrezgésének megfelelő rezgésmódokat. Utóbbi két frekvenciáját az antiszimmetrikus C-F vegyértékrezgésétől is meg kellett különböztetni, mely utóbbit a három közül legerősebb infravörös sávként azonosítottuk, megfelelően a rezgés közben végbemenő aránylag legnagyobb töltésingadozásoknak. A  $b_2$  rezgések sorában csak a benzol 7. és 8. rezgésének megfelelő normálrezgések megkülönböztetése volt probléma, ami ugyancsak a különböző egyszerűbb származékok azonos infravörös intenzitásmenete alapján sikerült. Elméletileg is nyilvánvaló, hogy a C-H rezgés infravörös intenzitása nagyobb, mint a vázrezgése.

Érdemes megemlíteni, hogy a p-difluorbenzol négy jellegzetes kisfrekvenciájának megfelelő rezgés (itt 8., 16., 29. és 30.) frekvenciája nagyobb, mivel a fluoratomok -I hatása, mely a lánc hosszával rohamosan csökken, a két szubsztituenssel szimmetrikus helyzetű szénatomra már csak kis mértékben érvényesül. Ugyanezen oknál fogva nagyobb a 18. rezgés (benzolban 9.) frekvenciája is a p-difluorbenzolhoz képest ( $1212\text{ cm}^{-1}$   $1339\text{ cm}^{-1}$ -el szemben).

A m-klórfluorbenzol elektron-vibrációs spektrumát vizsgáltuk, ezenkívül az alaprezgések frekvenciavizsgálatában felhasználtuk Harris, Narasimham és Nielsen /19/ adatait, a m-brómfluorbenzol elektron-vibrációs spektruma mellett az infravörös és Raman-spektrumot is vizsgáltuk, előbbi folyadék- és gőzállapotban. A m-klórfluor- és brómfluorbenzol frekvenciái az V. táblázatban találhatók, zárójelben a benzol és m-difluorbenzol frekvenciáival. Harris és munkatársai által megadott sávértelmezéseken két módosítást kellett tenni, az  $a'$  rezgések közül ui. eggyel kevesebb, az  $a''$  rezgések között eggyel több a kisfrekvencia, mint a m-difluorbenzol spektrumában. Ezért nem minősítettük alaprezgésnek az infravörösben és Ramanban egyaránt igen gyenge  $1132\text{ cm}^{-1}$  és a  $385\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú sávokat. Előbbi kiadódik egy  $883+262=1145\text{ A}'$ , utóbbi egy  $2 \times 191\text{ A}'$  kombinációból. Az első egy  $1145\text{ cm}^{-1}$  körüli  $a'$  alaprezgéssel valószínűleg Fermi-rezonanciát okoz. Ezek helyett alaprezgésnek kellett minősítenünk egy  $406\text{ cm}^{-1}$  és egy  $966\text{ cm}^{-1}$ -nél előforduló sávot, melyek közül az elsőt Harris és munkatársai a  $^{37}\text{Cl}$  izotóp rezgésének, utóbbit kombinációnak minősítik. A benzol 10. normálrezgésének megfelelő C-X síkban deformációs rezgés frekvenciáját  $400\text{ cm}^{-1}$  körül kell várunk, ugyanakkor  $900\text{ cm}^{-1}$  körül várható egy hiányzó merőleges C-H rezgés is. A  $966\text{ cm}^{-1}$ -nél előforduló sáv az infravörös gőzspektrumban igen gyenge, de a folyadékban már erősebb. A sáv konturja nem állapítható meg biztonsággal.

Az  $a'$  rezgések közül Ramanban legerősebb a lélegezőrezgésnek megfelelő sáv,  $1003\text{ cm}^{-1}$ -nél, ezenkívül intenzívek még a  $680$ ,  $519$ ,  $410$  és  $262\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő Raman-vonalak is (utolsóra Harris és munkatársai  $245\text{ cm}^{-1}$  frekvenciát adnak meg, az elektron-vibrációs spektrumban 1-0 átmenetben kimért frekvencia azonban  $262\text{ cm}^{-1}$ , és ez utóbbi érték fordul elő a különböző kombinációkban is.) Abból a szabályból, hogy a vázrezgések általában az infravörös spektrumban gyengék, kétségtelen vázrezgésekként lehetett azonosítani.



## V. Táblázat

	Cl-F-B	Br-F-B				
a'	1.	3189	3185 cm <sup>-1</sup>	(3047, 3096)	$\nu$ C-H ellenkező fáz.	15b
	2.	3082	3097	(3047, 3096)	$\nu$ C-H azonos fáz.	15a
	3.	3082	3075	(3071, 3087)	$\nu$ C-H trigonális	5.
	4.	3030	3035	(3063, 3049)	$\nu$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	12a
	5.	1600	1595	(1596, 1604)	$\nu$ C-C-C antiszim.	16b
	6.	1600	1583	(1596, 1616)	$\nu$ C-C szim.	16a
	7.	1480	1475	(1478, 1497)	$\nu$ C-C antiszim.	13b
	8.	1432	1433	(1478, 1454)	$\nu$ C-C-C szim.	13a
	9.	1297	1295	(1310, 1339)	$\nu$ C-C trigonális	9.
	10.	1264	1265	(1340, 1256)	$\delta$ C-H trigonális	3.
	11.	1221	1220	(3062, 1279)	$\nu$ C-X azonos fáz.	1.
	12.	1145 ?	1156	(3063, 1158)	$\nu$ C-X ellenkező fáz.	12b
	13.	1084	1083	(1178, 1119)	$\delta$ (C-H) <sub>3</sub> antiszim.	17b
	14.	1063	1063	(1038, 1068)	$\delta$ C-H ollózó	14a
	15.	1003	1003	( 992, 1008)	ring	2.
	16.	883	883	(1038, 952)	$\delta$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	14b
	17.	682	681	(1010, 736)	lélegző trigonális	6.
	18.	519	521	(1178, 524)	$\delta$ C-X ollózó	17a
	19.	410	411	( 606, 514)	$\delta$ C-C-C	18b
	20.	406	370	(1150, 459)	$\delta$ C-X kaszáló	10.
	21.	262	259	( 606, 331)	$\delta$ C-C-C	18a
a''	22.	992	989	( 849, 879)	$\gamma$ C-H torziós	11a
	23.	963	967	( 975, 862)	$\gamma$ (C-H) <sub>3</sub> antiszim.	19b
	24.	862	858	( 849, 849)	$\gamma$ C-H bólogató	11b
	25.	778	775	( 671, 774)	$\gamma$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	4
	26.	673	671	( 995, 674)	$\gamma$ C-X bólogató	7.
	27.	483	485	( 975, 599)	$\gamma$ C-X torziós	19a
	28.	444	444	( 703, 478)	$\gamma$ C-C-C trigonális	8.
	29.	245	225	( 405, 251)	$\gamma$ C-C-C	20a
	30.	191	195	( 405, 235)	$\gamma$ C-C-C	20b



az 1297, 1003 (lélegző), 682 és 410  $\text{cm}^{-1}$  frekvenciákat. Az 1200 és 1300  $\text{cm}^{-1}$  közötti C-H síkban deformációs és a szimmetrikus C-X rezgésnek megfelelő sávok intenzitásmérete a hullámhosszal a m-difluorbenzolhoz képest itt megfordul, ezért a köztük megállapított sorrendet is meg kellett fordítani. Több probléma az a' rezgések besorolásában nem mutatkozott. Az a'' rezgések azonosításában abból az elvből lehetett kiindulni, hogy bár a vegyes szubsztituált m-származékok a  $C_s$  pontcsoporthoz tartoznak, elektromos szimmetriájuk igen közel áll a m-difluorbenzol által képviselt  $C_{2v}$  szimmetriaosztályéhoz, tehát az arra vonatkozó tilalmi szabályok csak részben oldódnak fel. Ezért igen kis infravörös intenzitás várható azoktól a rezgésektől, melyek azonos halogének esetén  $a_2$  tipushoz tartoznának, tehát infravörösinaktívak volnának. Három ilyen rezgés van, melyek közül az egyiknek olyan kicsiny a frekvenciája, hogy a távoli infravörösben esik. A másik kettő közül az egyik egy merőleges C-H, a másik egy torziós jellegű merőleges C-X rezgés. A két leggyengébb, alaprezgésre vonatkoztatott infravörös sáv frekvenciája 992 ill. 483  $\text{cm}^{-1}$ , e kettő tartozik tehát a fent említett két rezgéshez. A C-H merőleges rezgések frekvenciáinak a sorrendjét a már említett módszerrel állapítottuk meg, ami összhangban van az intenzitásokból adódó besorolással. A benzol 7. és 8. rezgésének megfelelő normálrezgéseket itt is az infravörös intenzitások alapján azonosítottuk.

Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az orto-para-irányító klór ill. bróm szubsztitúciójával a gyűrűnek éppen ezeken a helyein nő az elektronsűrűség, ami megnöveli néhány C-H rezgés frekvenciáját (1., 10., 22. és 23.). Nem jelentkezik viszont frekvencianövekedés a 13., 14. és 16. rezgéseknél, a középső esetében azért, mert ez a rezgés még a deuterofluorbenzolizomerek tanulmányozása alapján csak részben C-H, részben vázrezgésnek bizonyult, a másik kettőben pedig éppen a szimmetrikus helyzetű hidrogén rezeg a legnagyobb amplitúddal, amelyhez kapcsolt szénatom - meta-helyzetben lévén a klórral ill. brómmal - kis elektronsűrűséggel rendelkezik. Hasonló okokkal magyarázható a 28. normálrezgés kis frekvenciája a p-klórfluorbenzol megfelelő rezgéséhez (691  $\text{cm}^{-1}$ ) képest.

### O-diszubsztitúció

Az o-klórfluorbenzol elektron-vibrációs spektruma mellett vizsgáltuk az o-brómfluorbenzol elektron-vibrációs gőzspektrumát, infravörös spektrumát folyadék és gőzállapotban, valamint Raman-spektrumát folyadékban. Az o-klórfluorbenzol alapfrekvenciáiként Narasimham és Nielsen /19/ adatait használtuk fel. A frekvenciákat a VI. táblázatban foglaltuk össze, zárójelben a benzol és m-klórfluorbenzol frekvenciáival, a rezgésábrák az 5. ábrán láthatók, zárójelben a benzol megfelelő normálrezgéseinek sorszámával. A Raman-spektrumban legintenzívebb vonal frekvenciája 1029  $\text{cm}^{-1}$ , erős vonalak ezen kívül még 1264, 1237, 1127, 826, 680, 554, 496 és 375  $\text{cm}^{-1}$ -nél találhatók. Az el-



## VI. Táblázat

	Cl-F-B	Br-F-B				
a'	1.	3171	3170	(3047, 3189)	$\nu$ C-H ellenkező fáz.	15b
	2.	3083	3096	(3063, 1145)	$\nu$ C-H azonos fáz.	12b
	3.	3071	3077	(3071, 3082)	$\nu$ (C-H) <sub>4</sub> antiszim.	5.
	4.	3025	3033	(3047, 3082)	$\nu$ (C-H) <sub>4</sub> szim.	15a
	5.	1597	1595	(1596, 1600)	$\nu$ C-C-C antiszim.	16b
	6.	1588	1583	(1596, 1600)	$\nu$ C-C szim.	16a
	7.	1482	1484	(1478, 1432)	$\nu$ C-C-C szim.	13a
	8.	1450	1449	(1478, 1480)	$\nu$ C-C antiszim.	13b
	9.	1287	1286	(1340, 1264)	$\delta$ (C-H) <sub>4</sub> szim.	3.
	10.	1264	1263	(3062, 1221)	$\nu$ C-X azonos fáz.	1.
	11.	1237	1238	(1310, 1297)	$\nu$ C-C lélegző	9.
	12.	1157	1116	(3063, 3030)	$\nu$ C-X ellenkező fáz.	12a
	13.	1127	1069	(1178, 519)	$\delta$ C-H ollózó	17a
	14.	1071	1050	(1038, 1063)	$\delta$ C-H kaszáló	14a
	15.	1029	1027	( 992, 1003)	ring	2.
	16.	826	823	(1038, 883)	$\delta$ (C-H) <sub>4</sub> antiszim. + C-X	6.
	17.	680	654	(1150, 406)	$\delta$ C-X ollózó	14b
	18.	554	545	(1010, 682)	lélegző trigonális	10.
	19.	496	473	( 606, 410)	$\delta$ C-C-C	18a
	20.	375	296	( 606, 262)	$\delta$ C-C-C	18b
	21.	231	(220)	(1178, 1084)	$\delta$ C-X kaszáló	17b
a''	22.	929	938	( 849, 992)	$\gamma$ C-H bólogató	11a
	23.	850	849	( 975, 483)	$\gamma$ C-H torziós	19a
	24.	804	791	( 849, 862)	$\gamma$ (C-H) <sub>4</sub> antiszim.	11b
	25.	755	757	( 671, 778)	$\gamma$ (C-H) <sub>3</sub> szim.	4.
	26.	698	679	( 995, 673)	$\gamma$ C-X torziós	7.
	27.	535	531	( 703, 444)	$\gamma$ C-C-C trigonális	7.
	28.	443	441	( 975, 963)	$\gamma$ C-X bólogató	19b
	29.	269	260	( 405, 245)	$\gamma$ C-C-C	20a
	30.	167	145	( 405, 191)	$\gamma$ C-C-C	20b

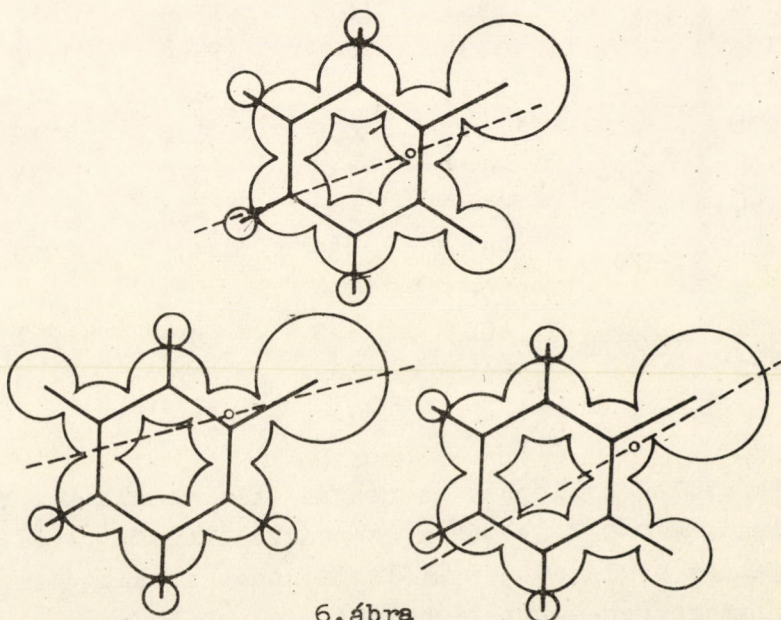






elektron vibrációs spektrumban,  $1000\text{ cm}^{-1}$  alatt három  $a_1$  rezgést találhatunk. A halogének hasonló jellege miatt ugyanis az elektronvibrációs spektrumban csak a  $C_{2v}^X$  osztályban teljesen szimmetrikus rezgések átmenetei jelennek meg. Ez a három alapfrekvencia  $826, 680$  és  $375\text{ cm}^{-1}$ . Az infravörös sávok közül inkább A konturral rendelkezik az  $1127, 1029, 680, 554$  és  $496\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú, összesen öt sáv, ezen kívül intenzív és polarizált Raman-vonalak találhatóak  $1264$  és  $1237\text{ cm}^{-1}$ -nél, bár a megfelelő infravörös sávok konturja közelebb áll a B-tipushoz. Ennek ellenére a Raman-spektrum alapján utóbbi két rezgést is  $a_1$  pszeudo szimmetriájúnak kellett vennünk. A többi infravörös sávok közül tipikus B-konturral rendelkezik az  $1071$  és  $826\text{ cm}^{-1}$  frekvenciájú, meghatározhatatlan sávalakkal az  $1287$  és  $1157\text{ cm}^{-1}$ -es sáv. A benzol 13. degenerált rezgéspárja között is különbséget lehet tenni a sávkonturok alapján. Analógiák alapján az  $1287\text{ cm}^{-1}$ -en felüli frekvencia közül az egyik egy C-C vegyértékrezgéshez, a másik a szimmetrikus C-X vegyértékrezgéshez rendelhető. A  $C_{2v}^*$  osztályban az első is teljesen szimmetrikus, szemben a  $C_{2v}$  osztállyal, ez indokolja nagy Raman-intenzitását, és azt, hogy az elektron-vibrációs spektrumban erősebb szériája van, mint a lélegzőrezgésnek. A két frekvencia megkülönböztetése nehéz; mivel gerjesztett elektronállapotban a C-C rezgés frekvenciája  $1075\text{ cm}^{-1}$ , valószínűleg a kisebb alapfrekvencia tartozik hozzá. A benzol 6. és a szubsztitúciókra nagymértékben érzéketlen 14a rezgéséhez kell hozzárendelni az  $1071$  és  $554\text{ cm}^{-1}$  frekvenciákat; a besorolás nem kétséges. A VI. táblázat 17. és 20. rezgései közül az egyik C-C síkban deformációs, a másik ollózó jellegű C-X rezgés. Mivel semmi okunk sincs feltételezni, hogy a deformációs vázrezgés frekvenciája nagyobb, mint a benzolban, ehhez a kisebbik frekvenciát kellett hozzárendelni. A 19. és 21. rezgések közül a kaszáló C-X rezgés a molekula polarizálhatóságát kevésbé befolyásolja, mint a vázrezgés, ezért az erősebb Raman-vonalat utóbbihoz rendeltük hozzá.

Az  $a''$  rezgések közül kis infravörös intenzitást kell várni az  $a_2$  pszeudoszimmetriától.



6. ábra

O-klórfluor, m-brómfluor és o-brómfluorbenzol molekula modellje az effektív atomrádiuszok figyelembevételével. Mindegyiken látható a súlypont és a legkisebb tehetetlenségi nyomatéku tengely iránya



## VII. Táblázat

	Benzol cm <sup>-1</sup>	F-benzol cm <sup>-1</sup>	p-di-F-B cm <sup>-1</sup>	p-Cl-F-B cm <sup>-1</sup>	m-di-F-B cm <sup>-1</sup>	m-Cl-F-B cm <sup>-1</sup>	o-Cl-F-B cm <sup>-1</sup>	
1.	3062	1220	1245	1232	1279	1221	1264	$\nu$ C-Y
2.	992	1008	859	1090	1008	1003	1029	ring
3.	1340	1235	1142	1266	1256	1264	1287	$\delta$ C-H
4.	671	754	833	827	774	778	755	$\rho$ C-H
5.	3071	3101	3028	3078	3087	3082	3071	$\nu$ C-H
6.	1010	808	737	680	736	682	554	$\nu$ C-C+X
7.	995	894	692	753	674	673	698	$\gamma$ C-Y
8.	703	685	375	691	478	444	535	$\gamma$ C-C
9.	1310	1324	1212	1289	1339	1297	1237	$\nu$ C-C
10.	1150	405	350	336	459	406	680	$\delta$ C-Y
11a	849	826	800	839	879	992	929	$\gamma$ C-H
11b		982	887	936	849	862	804	$\gamma$ C-H
12a	3063	3044	1183	1154	3049	3030	1157	$\nu$ C-Y
12b		3058	3088	3152	1158	1145	3083	$\nu$ C-Y
13a	1478	1499	1511	1489	1454	1432	1482	$\nu$ C-C
13b		1460	1437	1403	1497	1480	1450	$\nu$ C-C
14a	1038	1022	1012	1015	1068	1063	1071	$\delta$ C-H
14b		1066	1085	1126	952	883	826	$\delta$ C-H+(X)
15a	3047	3067	3084	3184	3096	3082	3025	$\nu$ C-H
15b		3091	3080	3101	3096	3189	3171	$\nu$ C-H
16a	1596	1596	1617	1596	1616	1600	1588	$\nu$ C-C
16b		1603	1285	1596	1604	1600	1597	$\nu$ C-C
17a	1178	1175	840	815	524	519	1127	$\delta$ C-Y
17b		1156	635	630	1119	1084	231	$\delta$ C-Y
18a	606	519	415	376	331	262	375	$\delta$ C-C+X
18b		614	507	420	514	410	496	$\delta$ C-C+X
19a	975	955	935	868	599	483	850	$\gamma$ C-Y
19b		500	509	499	862	963	443	$\gamma$ C-Y
20a	405	400	370	368	251	245	269	$\gamma$ C-C+X
20b		242	186	267	235	191	167	$\gamma$ C-C+X

Az utolsó oszlopban a rezgés jele található. Y hidrogént vagy halogént jelent. A C-C+X jelzés a szénvázal együttrezgő halogénekre utal, a  $\delta$  C-H+(X) jelzés pedig azt szemlélteti, hogy a halogének együttrezgő tömege csak egyes izomerekben érezhető hatását.



A kilenc a" rezgés közül ilyen öt van. Három intenzív C-konturu sávot találunk az infravörös spektrumban, 929, 755 és  $443\text{ cm}^{-1}$ -nél. A negyedik  $b_2$  rezgés kisfrekvenciájú. A besorolás megfelel a C-H rezgések frekvenciasorrendjének. A benzol 7. és 8. rezgésének megfelelő sávok, az  $a_2$  pszeudoszimmetria következtében igen gyengék folyadékállapotban is, gőzben az  $535\text{ cm}^{-1}$  sáv egyáltalán nem jelentkezik.

Érdekes felhívni a figyelmet a benzol 10. normálrezgésének megfelelő rezgésnek a halogénbenzolsorban viszonylag nagy,  $680\text{ cm}^{-1}$ -es, ugyanakkor a másik C-X síkban deformációs rezgés aránylag igen kicsiny,  $231\text{ cm}^{-1}$ -es frekvenciájára. Elméletileg viszont várható a közeli halogének miatt a nagyobb frekvenciafelhasadás, illetve az, hogy az ollózó rezgésmódban a halogének taszítása következtében nagyobb a frekvencia. A másik érdekes jelenség a 10. és 11. rezgés infravörös B-konturja. Ez arra mutat, hogy a szimmetrikus C-X vegyértékrezgésben az átmeneti momentum nem merőleges a C-C vegyértékirányra, hanem a C-F kötés irányába hajlik. Ugyanakkor a 6. ábrán látható módon a legkisebb tehetetlenségi tengely inkább a C-Cl ill. a C-Br kötés irányában fekszik. Nehezebb a B-konturt megmagyarázni a 11. vázrezgés esetében. Ezt csak úgy értelmezhetjük, ha feltételezzük, hogy a klórral ill. brómmal kapcsolt és a vele para-helyzetben lévő szénatom kisebb amplitudóval rezeg az ezeken a helyeken jelentkező nagyobb elektronsűrűség miatt, aminek következtében az átmeneti momentum nem az 1,2 és 4,5 szénatomok közti kötésre, hanem - a fluortól számítva - az 1,6 és 3,4 szénatomok közti kötésre merőleges.

### Összefoglalás

Összefoglalásképpen a VII. táblázatban soroltuk fel a különböző származékok frekvenciáit, hozzárendelve a benzol megfelelő normálrezgéseire. Nem szerepelnek a táblázatban a brómfluorbenzolisomerek, mivel ezeknek rezgési frekvenciái nem különböznek lényegesen a megfelelő klórfluorbenzolokeiktől.

Dihalogénbenzolszármazékok rezgési frekvenciáit megfelelő normálrezgésekhez rendeltük hozzá, és ezeket a benzol normálrezgéseiből származtattuk le. Vizsgáltuk a difluor-, klórfluor- és brómfluorbenzolisomerek ultraibolya abszorpciós gőzspektrumát, valamint brómfluorbenzol izomerek Raman- és infravörös spektrumát folyadékállapotban és infravörös spektrumát gőzben. Az infravörös sávkonturok elméleti meghatározására közelítő módszert dolgoztunk ki. Ily módon nehézség nélkül számításba lehetett venni 100-nál nagyobb J kvantumszámokat is. Megállapítottuk, hogy a halogénszubsztitúció akkor csökkent a benzol C-H rezgéseinek frekvenciáját, ha -vegyértékrezgés esetén - a helyettesített hidrogénnel szomszédos hidrogének azonos, deformációs rezgéseknél pedig ellenkező fázisban rezegnek. A p-difluorbenzol néhány normálrezgésének - köztük a Ramanban és ultraibolya gőzspektrumban legintenzívebb sávokat eredményező lélegző rezgésnek - anomálishan kis frekvenciája van, ami a fluoratom erős -I hatásával magyarázható. A merőleges C-X rezgések frek-



venciája általában nagyobb a síkban deformációs C-X rezgésektől, ami az osztatlan p-elektronpárok a gyűrű  $\pi$  -elektronjaival kialakuló kölcsönhatásával magyarázható. A vegyesen szubsztituált származékokban az azonosan szubsztituáltakra vonatkozó tilalmi szabályok csak részben oldódnak fel, ami a hozzárendeléseket megkönnyíti. A sávkontúrok alapján következtetni lehet a  $C_s$  pontcsoporthoz tartozó molekulák esetében a síkrezgések átmeneti momentumának irányára is.

### I r o d a l o m

1. E.B.Wilson, Jr., Phys.Rev. 45, 706 /1934/
2. K.W.F.Kohlrausch, Z.physik.Chem. B. 30, 305 /1935/
3. R.C.Lord, D.H.Andrews, J.Phys.Chem. 41, 149 /1937/
4. D.H.Whiffen, J.Chem.Soc. 1350 /1956/
5. G.Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure II., 118 /1949/  
Van Nostrand Co., New York
6. C. Garigou-Lagrange, J.M.Lebas, M.L.Josien, Spectrochim. Acta 12, 305 /1958/
7. T.Anno, I.Matubara, J.Chem.Phys. 23, 796 /1955/
8. G.Varsányi, Acta Chim. Ac. Sc.Hung. 15, 115 /1958/
9. E.E.Ferguson, R.L.Hudson, J.R.Nielsen, J.Chem.Phys. 21, 1457 /1953/
10. A.Sztojilkovics, D.H.Whiffen, Spectrochim. Acta, 12 47 /1958/
11. C.D.Cooper, J.Chem.Phys. 22, 503 /1954/
12. G.Varsányi, Acta Chim. Ac. Sc.Hung. 13, 347 /1958/
13. N.A.Narasimham, M.Z.El Sabban, J.R.Nielsen, Ibid. 24, 420 /1956/
14. A.Sztojilkovics, D.H.Whiffen, Spectrochim. Acta, 12, 57 /1958/
15. E.E.Ferguson, R.L.Collins, J.R.Nielsen, J.Chem.Phys. 24, 433 /1956/
16. L.J.Bellamy, J.Chem.Soc. 2818 /1955/
17. D.C.Smith, J.Chem.Phys. 21, 1475 /1953/
18. F.W.Harris, N.A.Narasimham, J.R.Nielsen, Ibid. 24, 1232 /1956/
19. N.A.Narasimham, J.R.Nielsen, Ibid. 24, 433 /1956/

Érkezett 1959.junius 5.



Szerves Reakciómechanizmus és Analitikai Osztály közleményei

Vezető: Dr. Messmer András

A 2,4-DINITROBENZOLDIAZONIUM-FLUOROBORÁTRÓL

Messmer András és Krasznay István

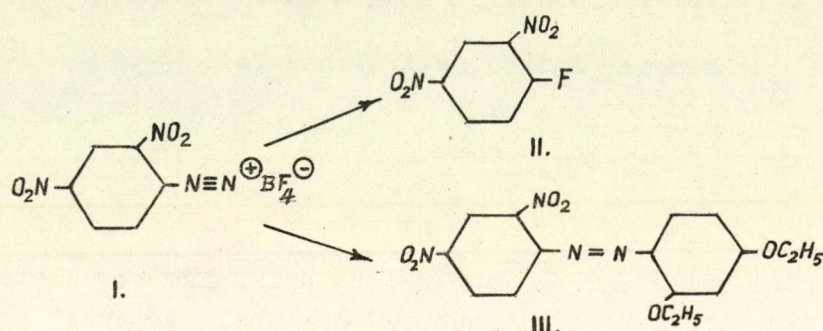
A közismerten bomlékony és robbanékony diazonium-vegyületek közül az organikus diazonium-kationnak a fluoroborát-anionnal képezett sói előnyös sajátságaikkal tűnnek ki. Ezeket a rendszerint jól kristályosodó, viszonylag stabilis diazoniumfluoroborátokat Balz /1/ és Schiemann termikus ill. mások /2/ katalitikus bontási eljárásai útján csaknem kizárólag magban fluorozott termékek előállítására használják. Ujabban Le Rosen /3/ majd Hanot /4/ a p-nitro-benzoldiazoniumfluoroborátot fenolok és aminok kimutatására ajánlották, azonban e közléseken kívül a diazoniumfluoroborátoknak csak a megbontásán alapuló alkalmazásait ismerjük. Ez a körülmény azért érdemel figyelmet, mivel a diazoniumfluoroborátok segítségével nem-vizes közegben is kényelmesen lehet az azokapcsolás mechanizmusát tanulmányozni, továbbá a kapcsolókésztség intenzitásának változtatásával szélesebb körű kvalitatív szerves-analitikai alkalmazást is lehet remélni.

Ilyen előzmények után a legintenzívebben kapcsoló benzoldiazonium-fluoroborátok előállítását kívántuk megvalósítani. Elméleti alapon a legerőteljesebb kapcsolókésztséget a 2,4,6-trinitro- ill. a 2,4-dinitro-benzoldiazoniumfluoroboráttól lehet várni, a nitro-csoportok megfelelő pozícióban lévő erős elektronszívó hatása révén. Ezeket a vegyületeket az irodalom nem ismeri, azonban az oldatban előállított megfelelő diazonium-kationokat már régebben vizsgálták. Meyer /5/ és munkatársai kísérletileg igazolták, hogy az oldatban előállított és ott kétségtelenül létező trinitro-benzoldiazonium kation valóban a legintenzívebben kapcsoló diazokomponens és kapcsolókésztségben a soronkövetkező komponens a 2,4-dinitro-benzoldiazonium-kation. Megállapították, hogy a trinitro-benzoldiazonium-kationt tartalmazó oldat már mezitilénnel azo-vegyületté kapcsol, míg a 2,4-dinitrobenzoldiazonium-kationos oldat mezitilénnel már nem, de a rezorcin dietiléterével még képes azo-vegyületet szolgáltatni.

Azok a kísérleteink, melyek a pikrilamid különböző oldószerekben végrehajtott diazotálása során a stabilis fluoroborát előállítására irányultak,



sikertelenek maradtak. Az oldatban kimutathatóan jelenlévő 2,4,6-trinitrobenzoldiazonium-kationnak nem lehetett a stabilis fluoroborátját izolálni. Sikerült azonban a 2,4-dinitro-anilint diazotálva, majd hidrogénfluoroboráttal megfelelően kezelve a jól kristályosodó 2,4-dinitro-benzoldiazonium-fluoroborátot /I./ előállítani. E stabilis vegyület (olvadáspont  $156^{\circ}\text{C}$ ) szerkezetét oly módon igazoltuk, hogy egyrészt rezorcindietiléterrel jégecetben a már Meyer /5/ és munkatársai által leírt 2,4-dinitro-2',4'-diethoxiazobenzollá /III./ kapcsoltuk, míg másrészt Bergmann /7/, Berkovic és Ikan módszere szerint katalitikusan megbontva 2,4-dinitro-fluorbenzolhoz /II./ jutottunk, amint azt az alábbi képletek szemléltetik:



A fenti szerkezetbizonyító reakcióvázlat egyben a 2,4-dinitrofluorbenzol új előállításmódját is magában foglalja. A meglehetősen jó termeléssel végbemenő reakció előnye, hogy kétségtelenül klórmentes végtermékhez vezet.

Érdekes, hogy a dinitrobenzoldiazonium-kation lehetséges pozícióizomerjei közül az éppen legintenzívebben kapcsoló 2,4-, valamint a kevésbé jelentős 2,5-dinitro-származék előállítása hiányzott az irodalomból, amint azt a soron következő táblázat összefoglalóan bemutatja és egyben a jellemző adatokat is feltünteti:

Nitro-csoportok helyzete	Olvadáspont:	Irodalom:
2,3	$170^{\circ}$	Meerwein /6/, etc.
2,4	$156^{\circ}$	Jelen közlemény
2,5	—	—
2,6	$98^{\circ}$	Meerwein /6/, etc.
3,4	$161^{\circ}$	Degiorgi /7/, etc.
3,5	$203^{\circ}$	Degiorgi /8/, etc.

Meerwein /6/ és munkatársai, midőn a 2,3 és 2,6-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot előállították, megkísérelték a 2,4-dinitro izomer szintézisét is. Ennek során megállapították, hogy a sósavas diazotálás folyamán a 2,4-dinitrobenzoldiazonium-kation igen bomlékonyan viselkedik, nevezetesen 2,4-dinitro-klórbenzolt, valamint 2-klór-4-nitro-benzoldiazonium-kationt szolgál-



tat. Ez a megállapítás összhangban áll azzal a tapasztalatunkkal, mely szerint a 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot sósavas közegből nem, de kénsavat alkalmazva lehet izolálni.

Elméletileg az ugyancsak kedvező elektroneltolódások folytán a 2,6-dinitrobenzoldiazonium-kationnak is igen erős kapcsolókészségűnek kell lennie, amit azonban a két nitro-csoportnak a diazo-csoporttal szomszédos pozíciója szterikus okokból föltehetőleg mérsékel. Jóllehet ilyen szterikus hatás a 2,4-dinitrobenzoldiazonium-kation esetében nem működik, mégis szükségesnek látszott kísérleti bizonyítékát keresni annak, hogy ez utóbbi kation gyorsabban tud kapcsolni. A 2,6- és 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátok azonos koncentrációju jégecetes oldatához azonos mennyiségű rezorcindietil-étert adtunk. A kísérlet kvalitatív is jól észrevehető módon mutatta, hogy a 2,4-dinitro-származék esetében képződik gyorsabban a megfelelő színes azo-vegyület. Ennek alapján a 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot a legintenzívebben kapcsoló stabilis diazo-komponensnek kell minősíteni a benzol-sorban. Ez a körülmény lehetővé teszi, hogy e vegyületet általános reagensként alkalmazzuk, fenolok, aromás aminok és szubsztituált származékaik, valamint aktiv hidrogént tartalmazó vegyületek gyors és pontos kimutatására. Egyidejűleg olyan fokozatosan gyöngébben kapcsoló reagenseket is alkalmazva, mint a már leírt p-nitro-, p-bróm- és p-metoxi-benzoldiazoniumfluoroborát /9/, a vizsgálandó vegyületek szerkezetének közelebbi azonosítása is elérhető, így pl.  $\alpha$ -naftol és  $\beta$ -naftol megkülönböztetése,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -aminopiridin elválasztása stb. Ez a munka még folyamatban van, és részleteit más alkalommal kívánjuk közölni.

### K i s é r l e t i r é s z

#### 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumfluoroborát

5 g dinitroanilint 3 ml cc. kénsav és 30 ml jégecet elegyében melegítve feloldunk, majd az oldatot kb.  $-10^{\circ}$ -ra hűtjük. Kisebb részletekben mintegy félóra leforgása alatt 20 ml amilnitritet adagolunk hozzá, miközben az elegy hőmérséklete kb.  $0^{\circ}$ -ra emelkedik, és egy vörös olaj képződik. Erről az olajról dekantálva a felső fázist, mintegy 20 ml jégecetben feloldjuk s kb. 50 ml éterrel ismét kicsapjuk a vörös olajat. Megismételve ezt a kicsapási eljárást, végül is 20 ml 50 %-os hidrogénfluoroborátot adunk az olajos maradékhoz, mely fél órán belül diazoniumfluoroboráttá kristályosodik. A nyers-terméket egymás után kétszer 20 ml jégecetben vesszük fel, majd 50 ml éterrel kicsapva, hideg uton kristályosítjuk. Termék súlya: 6 g, termelés 78 %. Op.:  $157^{\circ}$  bomlás közben.

Analízis:  $C_6H_3N_4O_4BF_4$  281,94. Szám.N%: 19,87; Tal.N%: 20,03  
20,19.



2,4-Dinitrofluorbenzol

Keverővel és visszacsépező hűtővel ellátott készülékben 15 g 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot 250 ml acetonban szuszpendáltunk, majd keverés közben mintegy 10 g réz/I/kloridot adagoltunk be 15 perc leforgása alatt a rendszerbe. 3 órán keresztül forrásban tartottuk a reakciós elegyet, majd lehűtés után 200 ml kloroformot adva hozzá, 700 ml jeges vízre öntöttük. Elválasztva a kloroformas és vizes fázist, ez utóbbit még 300 ml kloroformmal extraháltuk, majd az egyesített kloroformas oldatokat nátriumszulfáton szárítottuk és a kloroformot lehajtottuk. Szilárd sárgásbarna tömeg maradt vissza, melyet vákuumban, 8 Hgmm-en  $156^{\circ}$ -on desztilláltunk át. A nyert 2,4-dinitrofluorbenzol sulya: 6,4 g, termelés 64,6 %.

Analízis:  $C_6H_3O_4N_2F$  186,09. Szám.N%: 15,05; Tal.N%: 15,19.

2,4-Dinitro-2,4-dietoxi-azobenzol

1,5 g 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot 40 ml jégcetben oldva, 0,9 g rezorcindietilétert adtunk hozzá. Rohamosan sötétvörös szín lép fel, majd negyedóra múlva kikristályosodik az azo-vegyület. Butanolból kétszer átkristályosítva, a termék sulya: 0,8 g, termelés 41,5 %. A vörös színű tük olvadáspontja:  $182^{\circ}C$ .

Analízis:  $C_{16}H_{16}O_4N_2$  360,32. Szám.N%: 15,56; Tal.N%: 15,70.

Kapcsolókésztség kvalitatív összehasonlító vizsgálata

0,15 g Meerwein /6/ eljárása szerint előállított 2,6-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot (mólsúly 281,94, op.:  $98^{\circ}$ ), ill. 0,15 g általunk előállított 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot (mólsúly 281,94, op.:  $157^{\circ}$ ) 15-15 ml jégcetben oldottunk, majd mindkét oldathoz egyszerre 0,15 g rezorcindietilétert 1,5 ml jégcettel készült oldatát adtuk. A 2,4-dinitrobenzoldiazonium-kationt tartalmazó oldat azonnal vörösdni kezdett, míg a 2,6-dinitrobenzoldiazonium-kationos oldat színeződése állandóan az előbbi mögött maradt. A színezettségbeli eltérést 3 óra múlva is meg lehetett különböztetni.

Köszönettel tartozunk Molecz István technikusnak és N. Járdánházy Juditnak, akik a kísérletek elvégzésénél működtek közre, valamint Kerecsényi Györgyné technikusnak a mikroanalízisek elvégzéséért.



### Összefoglalás

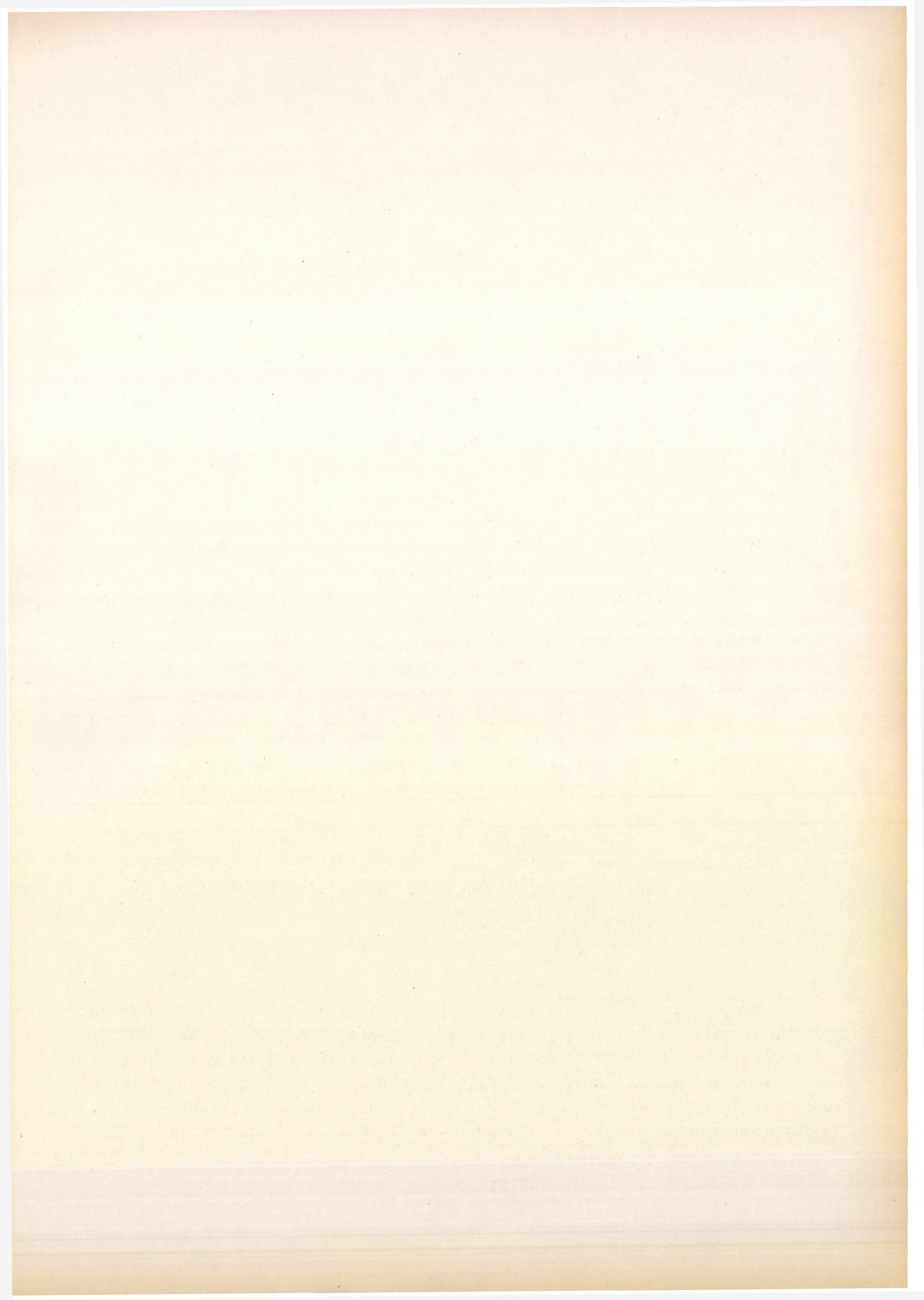
Előállítottuk a kristályos 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot, mely az eddig ismert stabilis benzoldiazonium-vegyületek között a legintenzívebben kapcsoló diazokomponensnek bizonyult. Az új vegyület már rezorcin-diethyléterrel azovegyületté kapcsol és alkalmas fenolok és aromás aminok általános kvalitatív kimutatására. A 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborát bontásával a 2,4-dinitro-fluorbenzol új előállításmódjához jutottunk.

### I r o d a l o m

1. Balz, G., Schiemann, G.: Ber. 60, 1186 /1927/
2. Bergmann, E.D., Berkovic, S., Ikan, R.: J. Am. Chem. Soc. 78, 6037 /1956/
3. Le Rosen, A.L.: Anal. Chem. 22, 810 /1950/
4. Hanot, C.: Bull. Soc. Chim. Belg. 66, 76 /1957/
5. Meyer, K.H., Irschick, A., Schlösser, H.: Ber. 47, 1741 /1914/
6. Meerwein, H., Dittmar, G., Kaufmann, G.; Rau, E.: Ber. 90, 853 /1957/
7. Degiorgi, A.C., Zappi, E.V.: C.A. 34, 6594 /1940/
8. Degiorgi, A.C., Zappi, E.V.: C.A. 31, 4657 /1937/
9. Organic Reactions V.193 /New York/ Wiley 1949.

Érkezett 1959. május 27.







$^{14}\text{C}$ -VEL JELZETT SZERVES VEGYÜLETEK SZÉNTARTALMÁNAK ÉS  
AKTIVITÁS-ÉRTÉKÉNEK MEGHATÁROZÁSA GÁZFÁZISBAN,  
PROPORCIONÁLIS SZÁMLÁLÓCSŐBEN

Mlinkó Sándor

A  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett szerves vegyületek aktivitásmérése általában a vizsgálandó minta oxidatív égetésén, majd az égetésekből nyert széndioxid-gáz térfogatos meghatározásán és aktivitásmérésén alapszik /1,2,3/.

Az oxidatív égetések u.n. "nedves" és "száraz" eljárásokkal történnek. Előbbiek a minta égetését ásványi-sav és oxidálószer jelenlétében végzik, a "száraz" eljárások viszont a vizsgálandó anyagot oxigénáramban, oxigénátvivő katalizátor fölött égetik el. A hetero-elemek kiszűrése a gázalaku égéstermékekből a "nedves" eljárásban oldatokkal, az égetési módszereknél pedig szilárd abszorberekkel történik. A "nedves" eljárás során nyert széndioxid-gáz tisztasága az aktivitásmérések számára az esetek többségében még nem megfelelő, és utólagos tisztítást igényel /4/, ami a kivitelezést megnehezíti, és időtartamát megnöveli. Előnyeként kell azonban megemlítenünk, hogy ily módon igen kismennyiségű anyagminták, így pl. biológiai preparátumok is veszteségmentesen elégethetők /5/.

Jelzett vegyületek "száraz" égetési metodikája a klasszikus Pregl-féle úton indult el. A vizsgálandó anyagot oxigén-feleslegben rézoxid katalizátor felett elégették, és a széndioxid-gázt evakuált rendszerben kifagyasztották. Más eljárások katalizátorként nikkeloxidot /6/, vagy platinázott azbesztet használtak /7/. A nitrogéntartalmú vegyületek égetésénél képződő nitrogénoxidok megkötésére eleinte ólomdioxid-réteget helyeztek el az égetőcsőben. Használatát később többen mellőzték, mert a manometrikus CH-meghatározások az égetőcső evakuálását is szükségessé teszik; az ólomdioxid fölötti vízegyensúly ugyanis a mérések reprodukálhatóságát megnehezíti, míg aktívabb minták égetésénél jelentős remanenciát okoz (memory effect). Gabourel /7/ a nitrogénoxidok megbontására ólomdioxid helyett mangándioxidot alkalmazott, de Pregl-hez hasonlóan ugyancsak az égetőcsőbe beépítve. Anderson /8/ és Frodyma /9/ a nitrogénoxidokat az evakuált rendszeren belül izzított



rézdrótréteg fölött bontották meg. Az ólomdioxid-réteget aktív minták égetésénél ma már mellőzik, és használatáról az irodalomban csak egyetlen dolgozatot ismerünk /4/.

Az utóbbi években számos modern eljárást dolgoztak ki szerves vegyületek égetésére részben katalitikus, részben közvetlen oxidációs úton /10, 11, 12, 13/. A modern, gyorsított eljárásokat azonban a kivitelezés egyszerűsége, pontossága és lerövidített időtartama ellenére jelzett vegyületek égetésére még nem alkalmazták, feltehetőleg az alább felsorolt okok miatt:

A széndioxid-gáz kifagyasztását a "száraz" eljárások az evakuált rendszeren belül, csökkentett nyomás alatt végzik. A megfelelő nyomáscsökkenést szelepek segítségével, vagy óvatos csapkezeléssel biztosítják. A vákuumrendszerbe beáramló gázmennyiség percenként nem haladhatja meg az 5 ml-t, mert ellenkező esetben a széndioxid-gáz a csapdarendszerben nem fagy ki tökéletesen. Atmoszféranyomáson történő égetéseknél viszont a széndioxid kifagyása mellett az oxigén részleges kondenzálásával is számolni kell és a gázok utólagos izolálása nagy mennyiségű oxigén jelenlétében nem lehetséges. Az 5 ml/perc maximális térfogat-sebesség szigorú betartásának tudható be, hogy a jelzett vegyületek égetési metodikája a modern eljárások ellenére is megmaradt klasszikus keretei között.

A jelen munka során jelzett vegyületek égetésénél az égetési technika olyan irányú módosítására törekedtünk, ahol a gyorsított módszerek előnyeit megtarthatjuk, de ugyanakkor a széndioxid-gáz kvantitatív kinyerését is biztosítani tudjuk. Ahhoz, hogy a széndioxid-gáz gyors kiöblítését az égetőrendszerből biztosítsuk, a széndioxid-gáz kifagyasztását atmoszféranyomáson végeztük. Égetési körülményeinket úgy választottuk meg, hogy a vizsgálandó anyagot a lehető legminimálisabb oxigénmennyiséggel elégethessük és ezzel az oxigén túlzott mértékű kondenzálását a csapdarendszerben elkerüljük. Azokat az eljárásokat, ahol a minta égetése oxigén feleslegben, katalizátor használata nélkül történik, - mellőztük, - mert a széndioxid-gáz kifagyasztását sem az evakuált rendszeren belül, sem pedig atmoszféranyomáson biztosítani nem tudtuk.

Mivel Unterzaucher /14/ szerint 4-5 mg vizsgálandó minta kvantitatív elégetéséhez 4 ml oxigén szükséges, de Kainz /15/ szerint 15-20 ml már feltétlenül elegendő, égetőgáznak mi a levegőt választottuk. Az égéstermékek tökéletes oxidálására a Vecera /13/ által ajánlott kobaltoxid ( $\text{Co}^{\text{II-III}}$ -oxid) katalizátort választottuk. A katalizátor réteget nem azbesztre, hanem  $\gamma$ -alumíniumoxidra vittük fel, és az égetőcsőben 16 cm-es réteget helyeztünk el. A levegő áramlási sebességét 5 ml/percben választottuk meg. A mintát 5-8 percen belül égettük el. A lassu égetési sebességgel az égéstermékek tartózkodási idejét a nagy fajlagos felületű katalizátor-réteg felett megnöveltük.

Az égéstermékek átöblítéséhez nitrogéngázt használtunk 15 ml/perc térfogati sebességgel. A gyorsított égetések - vizsgálataink szerint - az aktivitásmérések pontosságát megnövelték, a kivitelezést leegyszerűsítették és a meghatározás időtartamát 50 percre csökkentették.



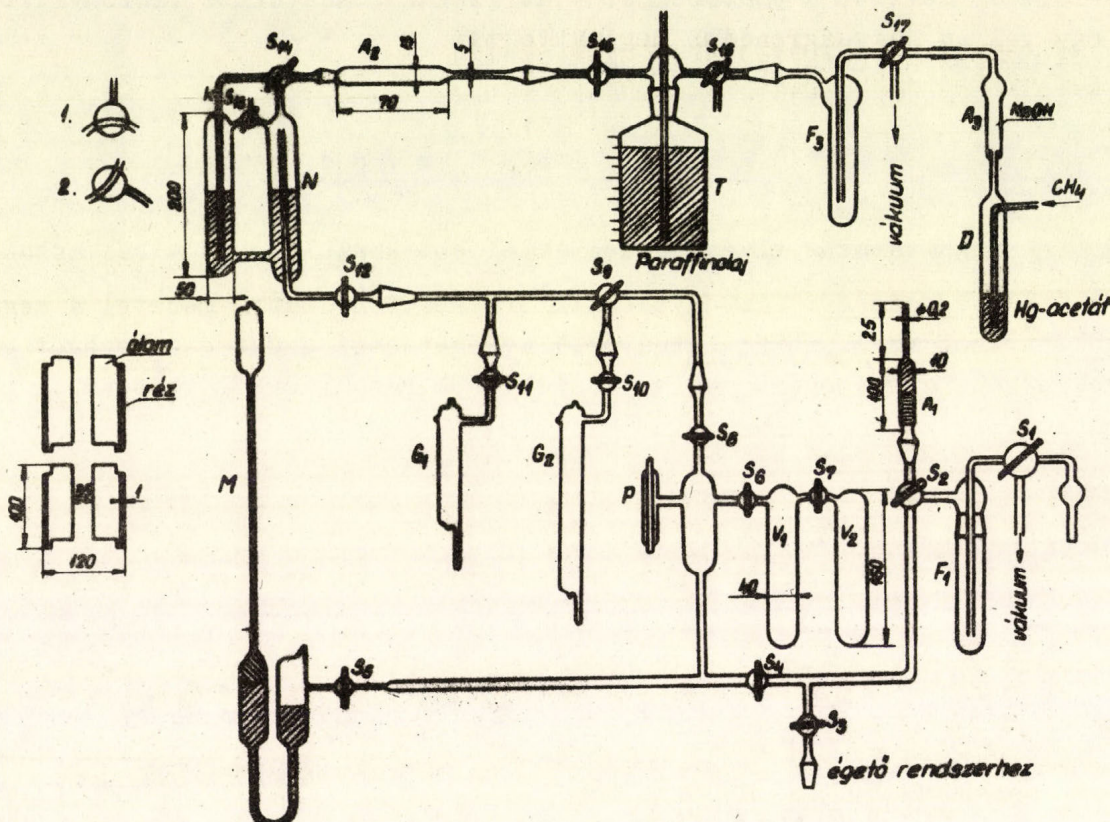
A nagy fajlagos aktivitású anyagok után inaktív mintákat égettünk és az ezekből az égetésekből származó széndioxidgázzal töltöttük fel a számlálócsöveket. Háttér-növekedést nem tapasztaltunk, ami Gabourel /7/ adataival egyezően arra mutat, hogy a széndioxid nem adszorbeálódik zavaró, illetve felbecsülhető mértékben az anhidron és a mangándioxid-rétegen. Az aktivitásméréseket proporcionális számlálócsövekben végeztük.

Az égetési technika korszerűsítése az aktivitásmérések időtartamának lerövidítése mellett a pontosságot - az irodalmi adatokhoz viszonyítva - közel egy teljes nagyságrenddel megjavította.

## K i s é r l e t i   r é s z



Az égetőcsőben a katalizátor-réteget az ezüstgyapot-dugóktól izzi-  
tott Gooch-tégelyazbeszttel különítjük el. Az azbesztréteg az égetőcsőben  
enyhén emelt nyomást és az égéstermékeknek egyenletes gázeloszlást biztosít.  
A nitrogénoxidok megkötéséhez használt mangándioxid-réteget az égetőcső u-  
tán kapcsolt abszorbenben anhidron-rétegek közé helyezzük. Az abszorpciós  
cső csiszolatait az égetőcső felé hőálló szilikonzsirrrel, az  $F_2$  csapda felé  
pedig Krönig-féle üvegkittel tömitjük.



2. ábra

Az evakuált rendszer összeállítása a 2. ábrán látható. Az evakuálás-  
hoz B.P.-200-as szivattyút használunk, amely különleges olajjal és retrodif-  
fúziós csapdával  $10^{-3} - 10^{-4}$  Hgmm maximális vákuumot biztosít.  $F_1$  csapda a  
szivattyú olajgőzeinek kondenzálására szolgál.  $A_1$  abszorpciós cső, amely an-  
hidront és aszkaritot tartalmaz fele-fele részben, megakadályozza, hogy ned-  
vesség és széndioxid-nyomok jussanak be kívülről az  $F_2$  csapdába, levegő be-  
bocsátásakor, ill. égetés közben.  $V_1$  és  $V_2$  kalibrált térfogatok, melyek a  
manométer méréshatárának kiterjesztését, valamint a számlálандó gáz térfo-  
gatmegosztását szolgálják. P Piráni-manométer.  $G_1$  és  $G_2$  Rutschmann /16/ ál-  
tal módosított Bernstein-Ballentine /17/ típusú számlálósövek. M két-folya-  
dékos manométer Anderson /8/ ill. Holowehak /18/ szerint, mm-beosztással. N  
Paraffin-olajjal töltött gázadagoló, a számlálósövek töltéséhez.  $A_2$  anhid-  
ronnal töltött abszorpciós cső, az argon-metán gáz szárításához a gázadagoló  
feltöltése közben (viztenzió 0,001 mm). T 5 literes gázométerpalack paraf-



finolajjal, a metán-argon gázelegy előállításához és tárolásához, az üveg oldalán térfogatbeosztással.  $F_3$  gázcsapda,  $A_3$  nátriumhidroxidos cső és D higanyacetátos mosó a metángáz tisztításához.

Mérőműszer: Az impulzusok regisztrálásához használt mérőműszer (K. K. I. system) nagyfeszültség-stabilizátorból, erősítőből, diszkriminátorból és számlálókörből tevődik össze. Az erősítő három rögzített erősítési fokozatot tartalmaz,  $10^3$ ,  $10^4$  és  $10^5$  nagyságrendben. A számlálósöveket a háttér csökkentésére ólomburkolattal vettük körül. Ezek a burkolatok a 2. ábra baloldali részén látható rajz szerint kisebb egységekből illeszthetők össze.

#### A meghatározás menete

A munkafolyamat sorrendje a következő:

1. Metán-argon gázelegy előállítása a számlálósövek töltéséhez.
2. Az égetőrendszer felfűtése, a számlálósövek és a térfogatomérőrendszer evakuálása.
3. Égetés.
4. Térfogatomérés.
5. Aktivitásmérés.

#### 1. Metán-argon gázelegy előállítása

A számlálósövek töltéséhez használt 1:10 arányu metán-argon gázelegy külföldön "P-10" gáz elnevezés alatt kereskedelmi cikk. Előállítását 100 %-os "F argon"-ból és ipari metángázból végezzük. A metán kb. 0,5 % kénhidrogént, ill. kéntartalmu gázokat, 5-7 % levegőt és 92 % metánt tartalmaz. Tisztítás céljából higanyacetátos mosón és nátriumhidroxidos csövön vezetjük keresztül, majd  $F_3$  csapdában folyékony levegővel kondenzáljuk és a kondenzátlan maradékot leszívátjuk. A szivatást 2-3 percen át folytatjuk. Ha a gáz a csapdában kifagyna (a  $CH_4$  olvadáspontja  $-182,5\text{ }^\circ\text{C}$ , a friss cseppfolyós levegő hőmérséklete kb.  $-183\text{ }^\circ\text{C}$ ) a hőmérsékletet a metán olvadáspontjáig hagyjuk felemelkedni, majd ismét kifagyasztjuk és a szivatást megismételjük.

A paraffinolaj telítésére a gazométer-edényt a tisztított gázzal félig megtöltjük és egy napig állni hagyjuk. Időközben a gáz térfogatát 1/3-ra csökkentjük, s ezzel a metánt a nivóedényből lekerült paraffinolajjal is közvetlen érintkezésbe hozzuk.

A metán-argon gázelegy előállításához a gazométert  $S_{16}$ -on keresztül argonnal átöblítjük és az olajnivót a térfogatskála adott jelére beállítjuk. Az  $F_3$  csapdából a palack térfogatának 0,1-nyi részébe tisztított metánt expandálunk. A feltöltés ütemét és a nivó beállítását a termoszpallack kézbentartásával és a csapda időnkénti hűtésével kényelmesen szabályozhatjuk. A csapdában lévő gázt sohasem használjuk fel teljes egészében a gazométer töltéséhez.

N gázadagolót az első feltöltés előtt gondosan evakuáljuk. Ehhez  $S_{15}$ -öt zárjuk,  $S_{14}$ -en keresztül az abszorpciós csövet az adagoló rendszer mindkét részével összekötjük,  $S_{13}$ -at az ábrán látható 1-es állásba fordítjuk és



$S_{12}$  óvatos nyitásával a rendszert leszivatjuk (az olajnivó az adagoló jobb-oldali részében ne emelkedjék a belső összekötő cső pereme fölé).

Az adagoló feltöltését  $S_{12}$  zárása után  $S_{14}$  és  $S_{15}$  megfelelő átállítással a K töltőcsövön keresztül végezzük. A gáz-abszorpció miatt az adagolóban a gázösszetétel megváltozik. Az egyensúly helyreállítására a gazométerrel való összeköttetést több órán át fenntartjuk. A paraffinolaj telítését sorozatos vizsgálatok alatt alkalmanként megismételjük. A gázadagolót töltő állásba úgy hozzuk, hogy  $S_{13}$ -at az ábra szerinti 2-es állásba fordítjuk és a jobboldali részbe  $S_{14}$ -en keresztül metán-argon gázt töltünk.

## 2. Az égetőrendszer felfűtése, a számlálócsövek és a térfogatomérő-rendszer evakuálása

A kemencéket bekapcsoljuk és a katalizátor-rétegeket fél órán át oxigénáramban kiizzítjuk. A kemencék hőmérséklete  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A rendszert a számlálócsövekkel és  $F_2$  csapdával együtt evakuáljuk.  $S_4$  zárása után a csapdát  $A_1$  abszorpciós csövön keresztül atmoszféranyomásra feltöltjük és cseppfolyós levegőbe helyezzük, majd az oxigénáramot levegővel felcseréljük. A beméréseket mikroanalitikai mérlegen végezzük. 2-3 mg-os bemérés esetén (a minta széntartalma 2,5 mg-nál kisebb) az égetésekből nyert széndioxidgázt aktivitásmérésre teljes egészében felhasználhatjuk. 4-5 mg-os bemérés esetén a számlálандó gáztérfogatot kalibrált terek segítségével megosztjuk.

## 3. Égetés

A mintát 5-8 percen belül égetjük el. Fokozott gondot kell fordítani a kemencék között esetlegesen kiredukálódott szén tökéletes oxidálására. Tökéletlen elégetése aktivitásmérésnél jelentős hibát eredményezhet. Ugyanakkor a kvarccal való reakciója szilíciumkarbid /19/ képződése közben az égetőcsőben remanenciát okoz. Elégetését a hevítés időnkénti megszakításával, a levegőnek a szénrészecskék nagy fajlagos felületén történő adszorpciója útján gyorsabban elvégezhetjük. Az égetés befejezése után a mozgógőt 3 percen át az égetőcső felett tartjuk, közben a levegőt elzárjuk és az égetőrendszert 15 ml/perc nitrogéngázsebességgel 15 percen át kiöblítjük.

## 4. Térfogatmérés

S csapot atmoszféra felé nyitjuk,  $S_3$ -at zárjuk. A közbülső rész leszivatása után  $S_4$ -et kinyitjuk és  $S_3$  óvatos beállításával  $F_2$  csapdát is evakuáljuk. A manométeren a nyomásemelkedés ne legyen 5 mm-nél nagyobb. Helyes csapkezelés esetén a csapda kapilláris részében nem látható kifagyott széndioxid. A megfelelő vákuum elérése után (jobb mint  $10^{-2}$  Hgmm)  $S_2$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  csapokat zárjuk, a manométer nullaértékét leolvassuk, majd az  $F_2$  csapdát szobahőmérsékletű vízbe helyezve a széndioxidot elpárologtatjuk és a nyomásnövekedést az egyensúly beállása után feljegyezzük. A  $V_1$  és  $V_2$  kalibrált terek használata az általunk épített készülékben 4 mg széntartalomig nem vált



1. táblázat

Anyag neve:	Bemérés mg	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	mm/mg C	Középértéktől való elt. %
Benzoésav	3,870	57,0	285,7	85,9	- 0,1
Benzoésav	4,887	55,0	342,6	85,4	- 0,6
Benzoésav	4,029	55,0	293,3	85,9	- 0,1
Benzoésav	4,889	55,0	344,2	85,9	- 0,1
Benzoésav	4,641	55,0	331,2	86,5	+ 0,5
Benzoésav	4,253	55,0	308,0	86,4	+ 0,4
Aceton-dinitro- fenilhidrazon	3,104	54,5	176,0	86,3	+ 0,3
Aceton-dinitro- fenilhidrazon	3,285	54,3	182,3	85,9	- 0,1
Aceton-dinitro- fenilhidrazon	4,041	55,5	213,0	85,9	- 0,1

P<sub>1</sub>: a manométeren leolvasott folyadékállás a mérés kezdetén

P<sub>2</sub>: a manométeren leolvasott folyadékállás a mérés után

Középérték: 86,0 mm/mgC

2. táblázat

Aceton-dinitrofenilhidrazon:

S.	Bemérés mg	Számlálócső- térfogat ml	I-I <sub>0</sub>	fajl.akt. imp/mg	fajl.akt. mμC/mg	Középértéktől való eltérés rel.%
1.	2,641	50	8805	13108	5,904	+ 0,01
2.	2,669	100	10500	13100	5,905	+ 0,01
3.	2,948	50	8806	13110	5,905	+ 0,01
4.	3,196	100	10680	13147	5,922	+ 0,30
5.	3,449	100	10650	13110	5,905	+ 0,01
6.	3,645	50	8793	13091	5,896	- 0,20
7.	3,925	50	8806	13104	5,909	+ 0,10
8.*	2,995	100	10650	13110	5,905	+ 0,01
9.*	3,763	100	10650	13110	5,905	+ 0,01
10.*	4,123	100	10571	13013	5,861	- 0,70

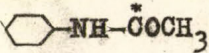
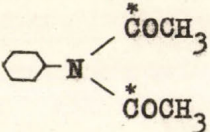
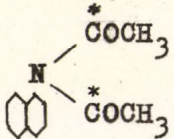
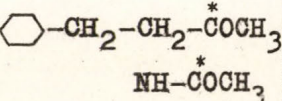
A \*-al jelölt mérések térfogat-megosztással készültek.

Középérték: 5,904



szükségessé. Térfogatméréshez a manométert ismert bemérésekből empirikus úton kalibráljuk (legalább 10 égetés). A kalibrációs adatok és a belőlük számított középérték az 1. táblázatban láthatók. A vak-érték meghatározására üres égetéseket végeztünk, de ezek a manométeren egyetlen esetben sem szolgáltattak felbecsülhető nyomásnövekedést. A szivattyú olaj gőzeinek tökéletesen kondenzálása, és a cseppfolyós levegővel hűtött  $F_2$  csapda kapilláris részében történő lerakódása viszont a széndioxid-gáz elpárolgztatása után tetemes hibát, és így látszólagos nullértékeket eredményezhet. Eltávolítása térfogatmérés esetén feltétlenül szükséges. A térfogatméréseknél a szobahőmérséklet ingadozásait nem vettük figyelembe. A mérések eredményeit a 3. és 4. táblázat tartalmazza. A meghatározások pontossága  $\pm 0,3 \%$ .

3. táblázat

Anyag neve:	Képlet:	Bemérés mg	C% tal.	C% elm.	mol.akt. imp.-ban	mol.akt. m $\mu$ C/mM
Acetanilid		2,069	71,01	71,11	3268000	1473
Acetanilid	- " -	3,986	70,95	71,11	3264000	1470
Diacetil-anilin		1,947	67,93	67,77	6572000	2953
Diacetil-anilin	- " -	2,137	67,60	67,77	6509000	2932
Diacetil-naftilamin		3,0.73	74,17	73,99	6497000	2927
Diacetil-naftilamin	- " -	3,602	73,89	73,99	6538000	2945
1-fenil-2-acetil-amino butanon-3		2,094	70,35	70,22	4871000	2195
1-fenil-2-acetil-amino butanon-3	- " -	2,275	70,17	70,22	4861000	2190



4. táblázat

Anyag neve:	Számláló- cső térf. ml	C mg	tal. C%	elm. C%	fajl.akt. imp/mg	fajl.akt. m C/mg	E számláló- cső hatás- fok $V_e$ -n belül
Aceton- dinitro-fe- nilhidrazon	100	2,585	45,32	45,37	12680	5,711	94,72
Aceton- dinitro-fe- nilhidrazon	50	2,542	45,25	45,37	12580	5,799	96,23
Aceton- dinitro-fe- nilhidrazon	100	2,226	45,69	45,37	12850	5,789	96,00
Aceton- dinitro-fe- nilhidrazon	100	2,740	45,26	45,37	12770	5,756	95,55
Aceton- dinitro-fe- nilhidrazon	100	3,580	45,50	45,37	12480	5,622	93,22
Diacetil- naftilamin	50	3,194	73,81	73,99	27930	12,58	92,02
Acetanilid	100	3,365	71,20	71,11	22980	10,35	93,12

C: a számlálócsőben lévő széndioxid gázzal egyenértékű szénmennyiség mg-ban kifejezve.

#### 5. Aktivitásmérés

Aktivitásméréshez a széndioxid-gázt a megfelelő számlálócsőben kifagyasztjuk, a számlálócső csapját zárjuk, a hűtést elvesszük, és a számlálócsövet a gázadagolóból metán-argon gázzal feltöltjük. A gázszámlálást 20 perc múlva kezdjük. Ennyi idő szükséges ahhoz, hogy a gázegyensúly a cső fala és a katód közötti szűk térben is beálljon.

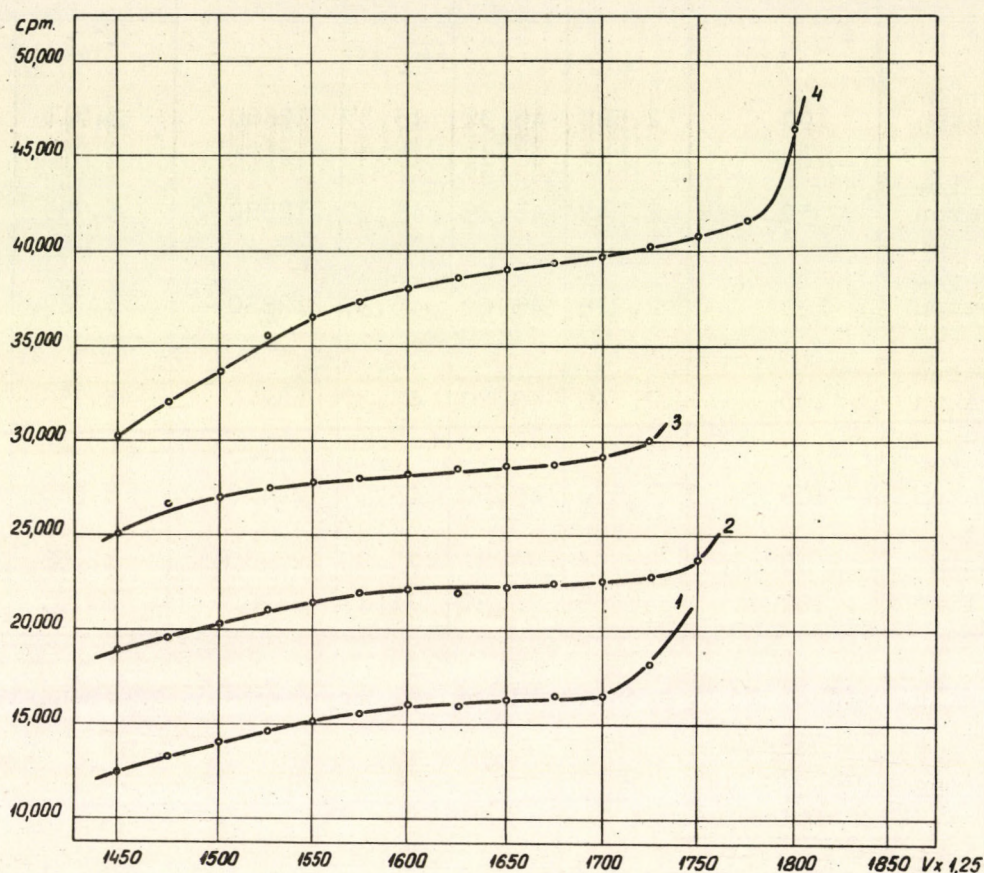
Naponként végeztünk háttér-számlálást. A háttér az 50 ml-es számlálócsőben percenként 280 imp., a 100 ml-es számlálócsőben pedig 400 imp. volt. A háttér ingadozása egy napon belül a  $\pm 2$  impulzust, egyik napról a másikra pedig a  $\pm 6$  impulzust nem haladta meg. A háttér nagy része a környezet magas zajszintje és az erősítési fokozatok miatt elektronikus eredetű.

#### Az aktivitásmérések értékelése

A 3. és 4. ábrán látható metán-argon gázeleggyel készült számlálócső-karakterisztikák fölvételéhez az aktiv széndioxid-gázt aceton-dinitrofenilhidrazon égetéséből nyertük, és a görbék sorrendjének megfelelően növekvő



menyiségeket vittük be a számlálócsőbe. A lineáris szakasz hossza 2 mg-nál kisebb szénmenyiségnek megfelelő széndioxid-tartalom esetén 200-250 V, a meredekség pedig 3% /100 V-nál kisebb. A széntartalom növelésével a lineáris szakasz nagyobb feszültségértékek felé tolódik el. A munkapontot a "plato"



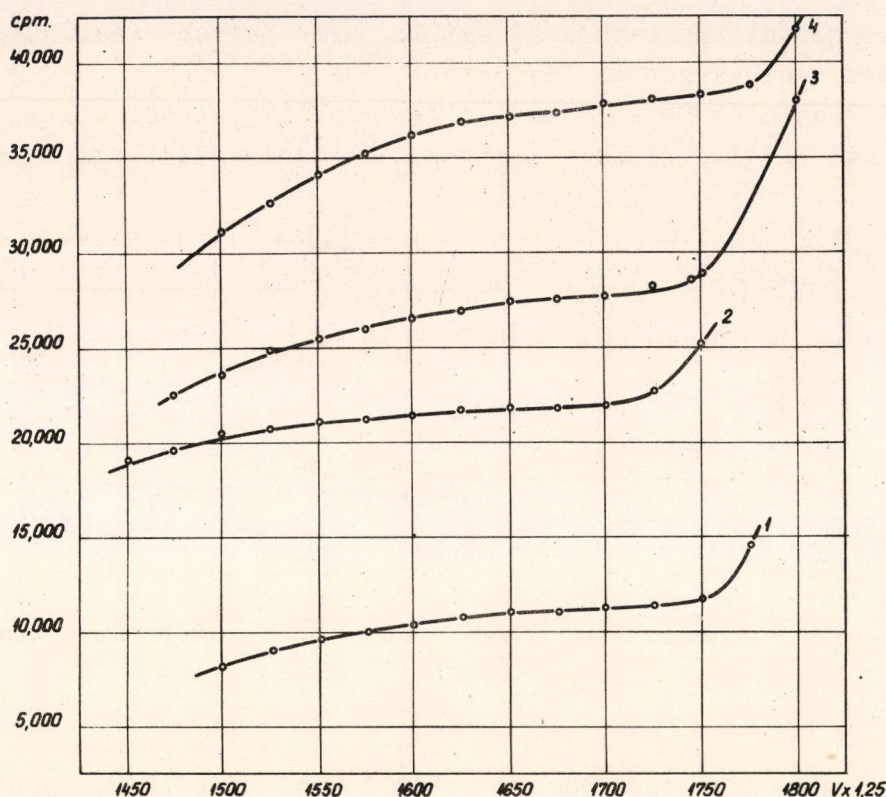
3. ábra  
A 100 ml-es számlálócső karakterisztikái

felső végétől visszafelé számított 1/3-nyi távolságban választjuk meg. Feltétlenül szükséges, hogy e ponton áthaladó és az ordinátával párhuzamos egyenes, a görbék lineáris szakaszát átszelje. Számlálócsőveinknél a munkafeszültség 2000 V.

A "plato"-k hossza a számlálógáz tisztasági fokának is függvénye. Ha a metán tisztítását az  $F_3$  csapdában többszöri kifagyasztással és ezt követő expandálással megismétljük, a "plato"-k hossza valamennyivel megnövekszik (6. ábra). A görbék mellé írt számok a tisztítási művelet megismétlését jelzik. Sorozatos vizsgálatokhoz tapasztalat szerint a kifagyasztás kétszeres megismétlése teljesen kielégítő.

Ha a számlálógáz térfogata a T gazométerben 1/5-ére csökken és hosszabb időn át áll, a feszültség-számlálási görbék lineáris szakasza megrövidül és a számlálási hatások csökken. A nivóedényből lefolyt paraffinolaj



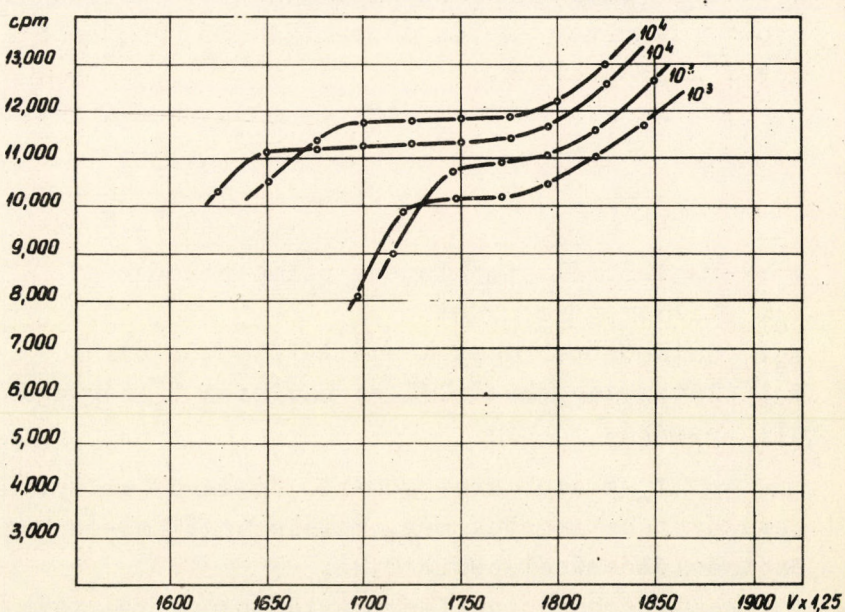


4. ábra

30 ml-es számlálócső karakterisztikái

levegőtartalmának deszorpciója ugyanis a gázokat beszennyezi. Ennek elkerülésére a metán-argon gázt csak teljesen feltöltött gazométerben tároljuk, vagy pedig a munkaperiódusok kezdetén frissen készítjük.

A lineáris szakasz alakulását az erősítési fokozatokkal való összefüggésben is megvizsgáltuk.  $10^3$ -szoros erősítés mellett a műszer a proporcionális tartományból érkező jeleket csak mintegy 50 V-os "plato"-



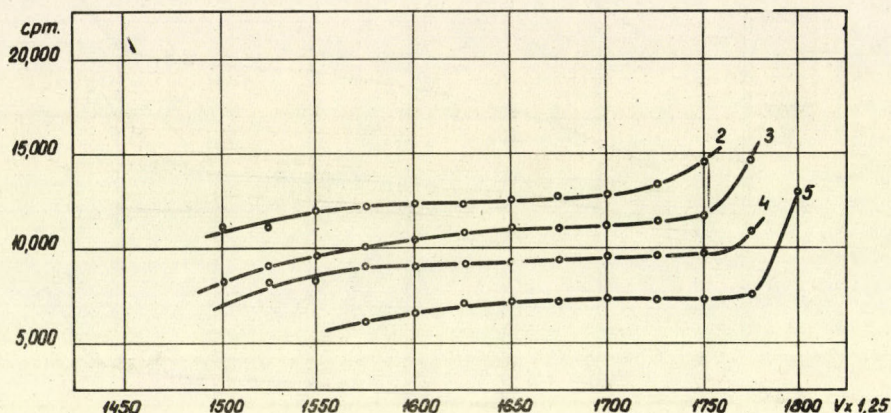
5. ábra

Csőkarakterisztikák összehasonlítása  $10^3$ -os és  $10^4$ -es erősítési fokozatokban



hosszon keresztül regisztrálta, ezt is csak nagyobb feszültségértékeknél és erős hatásfok-csökkenéssel (5. ábra).

A számlálócsövekbe maximálisan bevitt széndioxid-mennyiséget standard-sorozat égetésével állapítottuk meg. Az irodalmi adatokkal egyezően azt



6. ábra

találtuk, hogy a számlálási hatásfok 30 mm széndioxid parciális nyomásig ( $\approx 2$  mg szén) a széndioxid mennyiségétől független (2. táblázat). További széndioxid-gáz bevitelével a számlálási hatásfok rohamosan csökken (4. táblázat). M. Sinex /20/ és munkatársai maximálisan 70 mm széndioxid-gáztérfogatot vittek be a számlálócsőbe, de a pontosság némi feláldozásával is számoltak. A csövek töltéséhez mi maximálisan 30 mm széndioxid-gázt alkalmaztunk. Nagyobb bemérések esetén a számlálandó gáztérfogatot kalibrált terek segítségével megosztottuk.

Az aktivitásértékek számításához a következő egyenletet alkalmaztuk:

$$m \mu \text{ C/mgC} = \frac{I - I_0}{2220 \cdot V_e \cdot E \cdot \text{mg} \cdot C}$$

$I$  : regisztrált impulzusok száma percenként

$I_0$  : háttér percenként

$V_e$  : hatásos térfogat a számlálócsövön belül

$E$  : látszólagos számlálási hatásfok  $V_e$  térfogaton belül

$C$  : bemérés mg-ban

$V_e \cdot E$  szorzatot ismert fajlagos aktivitású standard ( $10,2 \mu \text{C/mg}$ ) égetésével határoztuk meg. Értéke az 50 ml-es számlálócsőnél 0,67, a 100 ml-es számlálócsőnél pedig 0,81.

A proporcionális számlálócsövekkel végzett aktivitásmérések pontosságára az irodalmi adatokból egyértelmű következtetést levonni nem tudtunk. Számos szerző a mérések hibaértékeinek közlését figyelmen kívül hagyta, Rutschmann /16/ a hibát  $\pm 1$  relatív százalékban, Chrsitman /21/ pedig  $\pm 2$  relatív százalékban állapította meg.



Méréseinknél arra törekedtünk, hogy a leolvasásból eredő szubjektív hibákat elkerüljük. Ezért az égetésekből nyert széndioxid-gázt a számlálócsövek töltésére teljes egészében felhasználtuk. A táblázatok adatai mutatják, hogy a bemérésekből számolt aktivitásértékek pontosabb reprodukálhatóságot biztosítanak, mint amit a térfogatmérések adatai szolgáltatnának. Az aktivitásmérésnél annyi impulzusszámot regisztráltunk, hogy a számlálás statisztikus hibái ne haladják meg a  $\pm 0,1\%$ -ot.

A 2. táblázat adataiból látható, hogy az aktivitásértékeket térfogatmérések nélkül is  $\pm 0,3$  relatív százalékon belül reprodukáltuk, és ezzel az aktivitásmérések pontosságát az irodalomban található legjobb értékekhez viszonyítva csaknem egy teljes nagyságrenddel megnöveltük.

A 3. táblázat néhány aktív vegyület szénanalízisének és aktivitásmérésének adatait tartalmazza. A vegyületek azonos fajlagos aktivitású ecetsavból készültek. Az 1-fenil-2-acetil-amino-butanon-3 esetében az ecetsav hígítása 1,5-szeres volt.

### Összefoglalás

Gyorsított égetési eljárást alkalmaztunk jelzett szerves vegyületek égetésére. Az égetéseket atmoszféranyomáson végeztük, és az alkalmazott proporcionális számlálócsövekhez a szükséges metán-gáz tisztítására módszert dolgoztunk ki. A működési és számlálási hibákat a minimálisra csökkentettük és ezzel az aktivitásmérések pontosságát közel egy nagyságrenddel megnöveltük.

### I r o d a l o m

1. R.F.Glascock: Isotopic Gas Analysis for Biochemis. New-York, 1954.
2. Melvin Calvin: Isotopic Carbon, New-York, 1949.
3. Hans Götte: Bestimmung und Anwendung der Radioaktiven Atomarten in der organischen Chemie.  
Houben-Weyl: Physikalische Methoden, Stuttgart, 1955.
4. J.Rutschmann, W.Schöniger: Helv. 40, 428 /1957/.
5. D.D.Van Slyke: J.Biol.Chem. 136, 50: /1940/, 191, 299 /1951/. Anal.Chem. 26, 1706 /1954/.
6. F.Weygand: Priv.Mitteil. 1957.
7. J.D.Gabourel, M.I.Baker: Anal.Chem. 27, 795 /1955/.
8. R.C.Anderson, J.Delabarre: Anal.Chem. 24, 1298 /1952/.
9. J.J.Naughton, M.M.Frodyma: Anal.Chem. 22, 711 /1950/.
10. J.Ingram: Chem.and Ind. 1956, 103, Mikrochim.Acta 1956, 877.
11. Korshun: Shurnal Analititscheskoi Khimii.
12. J.Körbl: Mikrochim. Acta 1956, 1705.



13. M.Vecera: Mikrochim. Acta 1958.
14. J.Unterzaucher: Chem.Ing.Tech. 22, 128 /1950/.
15. J.Kainz, A.Resch, F.Schöller: Mikrochim.Acta 1956, 850.
16. J.Rutschmann: Helv. 40, 433 /1957/.
17. W.Bernstein, R.Ballentine: Rev.Sci.Instr. 18, 496 /1947/.
18. J.Holowehak, G.E.Weer: Anal.Chem. 23, 1404 /1951/.
19. Grube and Spiedel: Elektrochem. 53, 335 /1949/.
20. M.Sinex, J.Plazin, D.Clareus, D.van Slyke: J.Biol.Chem. 213, 673 /1954/.
21. D.R.Christman, A.P.Wofl: Anal.Chem. 27, 1939 /1955/.

Érkezett 1959.május 27.



Alkalmazott Magkémiai Osztály Közleménye

Vezető: Lengyel Tamás  
a kém.tud.kandidátusa

EZÜST-CINK AKKUMULÁTOROK VIZSGÁLATA RADIOAKTIV IZOTÓPOKKAL  
/Előzetes közlemény/

Palágyi Tivadar

Vizsgálatokat végeztünk az ezüst-cink akkumulátorok rövid élettartamát okozó tényezők felderítésére. Eredményeink kiértékelését többnyire megnehezítette az a tény, hogy a ciklizálás után felbontott cellák elektródjainak és szeparátorainak megvizsgálása az esetek tulnyomó többségében nem tette lehetővé a cellák tönkremenetelét előidéző ok egyértelmű felderítését. Ezért olyan módszert kerestünk, amelynek segítségével ezt a nehézséget ki lehet küszöbölni.

Az ezüst-cink akkumulátorok tönkremenetelét legtöbbször a negatív elektród, ritkábban a szeparátor vagy a pozitív elektród okozza /1,2/. Mind az ezüstnek, mind a cinknek van elég kemény (1 MeV-nál nagyobb energiájú) gamma-sugárzó és mintegy 3/4 év felezési idejű izotopja, melyek könnyen felhasználhatók az elektródok jelzésére. Ez vezetett bennünket arra a gondolatra, hogy  $^{65}\text{Zn}$  és  $^{110}\text{Ag}$  izotopokat alkalmazzunk élettartam-vizsgálataink céljára, valamint az akkumulátorok tárolása közben végbemenő folyamatok vizsgálatához.

Módszerünk azon a feltevésen alapult, hogy ha az akkumulátor egyik negatív elektródjára  $^{65}\text{Zn}$  izotopot viszunk fel, a ciklizálás során oldatba jutott cink ionok útját nyomon lehet követni a nem jelzett elektródok felületének radioaktív izotoppal való szennyeződése alapján. Ugyanezt az elvet felhasználtuk kísérleti cellák pozitív elektródjának  $^{110}\text{Ag}$  izotoppal való jelzésére és az oldódott ezüst ionok útjának követésére is.

Kísérleteinket 10 Aó névleges kapacitású cellákkal végeztük. Mind a cink, mind az ezüst izotopot elektrolizissal vittük fel az elektródra. A felvitt izotop mennyiségét részben az elektrolizáló oldat aktivitás-változásának folyadék-fázisban való mérésével, részben pedig az elektródon ellenőriztük hengeres GM-csővel, valamint radioautográfiás módszerrel. A nem jelzett elektródok izotoppal való szennyeződését hengeres GM-csővel és radioautográfiás uton mértük.

Háromféle módon - lazán, rendszeren és a rendszernél szorosabban - beépi-



tett cellákkal végeztünk vizsgálatokat. Minden egyes cella csak egy jelzett (pozitív vagy negatív) elektródot tartalmazott. Formálás után a kísérleti cellák egy részét ciklizálásnak, másik részét tárolási próbának vetettük alá. Egy töltési-kisütési ciklus időtartama 24 óra volt. Minden tizedik ciklus után mérőkisütést végeztünk.

A háromféle módon beépített cellákkal lehetőség szerint mindig egyidejűleg végeztük a vizsgálatokat: az első 20, majd minden további 20 ciklus után felbontott cellákban megvizsgáltuk az egyes elektródok izotoppal való szennyezettségének mértékét, majd az elektródokat visszaépítettük és folytattuk a ciklizálást, kivéve a szoros beépítésű cellákat, amelyekbe az elektródokat nem tudtuk visszaépíteni.

A nem jelzett elektródoknak izotoppal való szennyeződése alapján kísérleteink azt bizonyították, hogy a jelzett negatív elektródról oldatba jutott cink ionok nemcsak a többi negatív lemezre, hanem a pozitív elektródokra is el tudnak jutni. A cink ionok vándorlásának mértéke erősen függ az elektródok beépítésének módjától és az elektrolit mennyiségétől: szorosan beépített, kevés elektrolitot tartalmazó cellákban a cink ionok elvándorlása kisebb mértékű. A lazán beépített cellák tönkremenetelét rendszerint a negatív elektród reverzibilitásának megszűnése, valamint rövidzárlatot eredményező cink tükrisztályok képződése okozta. A szorosan beépített cellák működőképességének megszűnését már inkább a szeparátor tönkremenetele, valamint a pozitív elektród aktív anyagának oldódása és a negatív elektródhoz való jutása idézte elő. Ezzel a kérdéssel, valamint a tárolással kapcsolatban  $^{110}\text{Ag}$  izotoppal végzett vizsgálataink még folyamatban vannak.

### Összefoglalás

$^{65}\text{Zn}$  és  $^{110}\text{Ag}$  izotopokkal vizsgáltuk az ezüst-cink akkumulátorok elektródjairól oldatba jutott ionok útját. Megállapítottuk, hogy a nem jelzett elektródokra jutott radioaktív ionok mennyiségének mérése alapján következtetések vonhatók le a cella élettartamát befolyásoló tényezőkre, a meghibásodás okaira és a cellában végbemenő folyamatokra vonatkozólag.

### I r o d a l o m

1. Bieber, H.H., Bruins, P.F. és Gregor, H.P., Ind. Eng. Chem. 50, 1273 /1958/.
2. Zöld, E. és Kiss, L., Magy. Kém. F., 63, 334 /1957/.

Érkezett: 1959. szeptember 10.



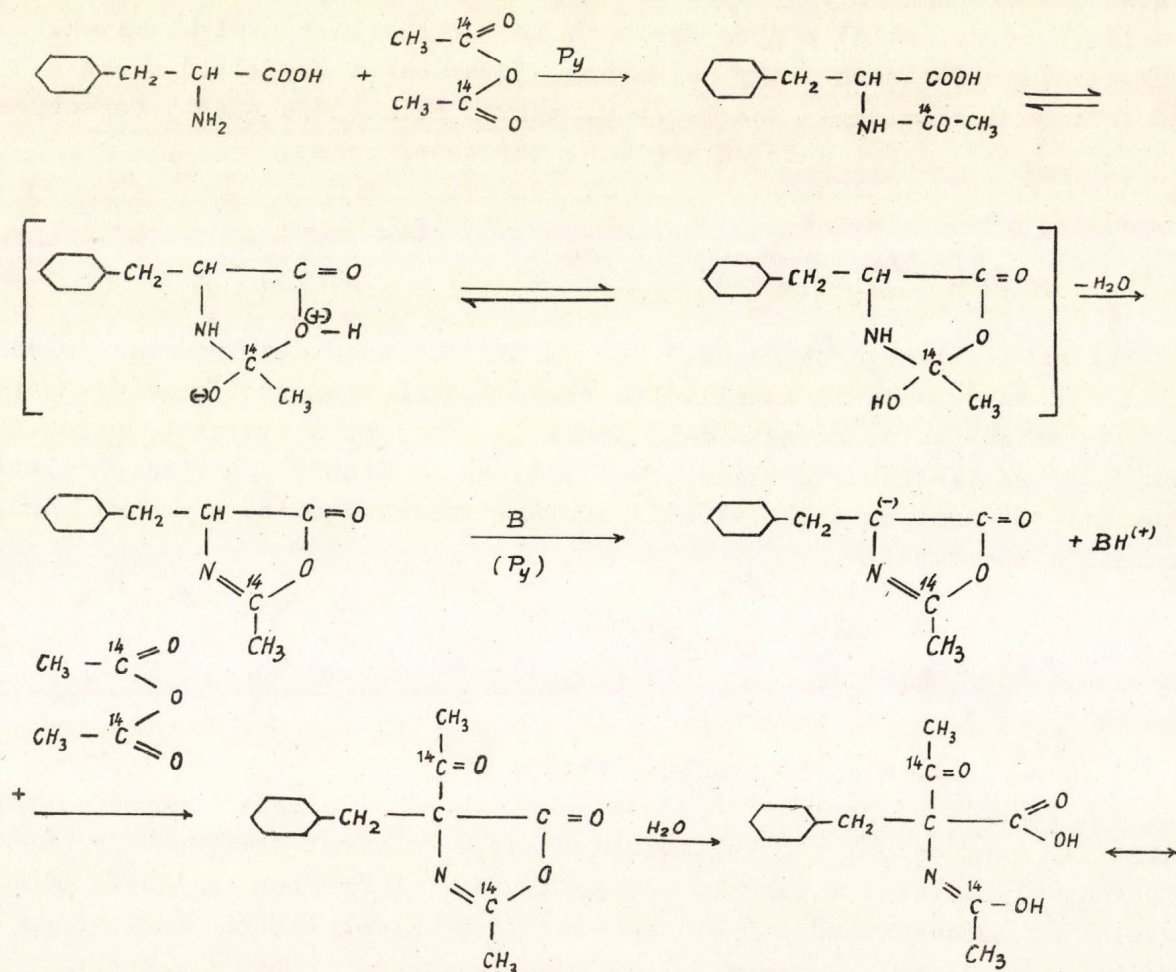
## Ötvös László, Márton József és Meisel Tiborné

A reakció gyakorlati fontossága miatt, mind elméleti, mind izotopos szintetikus szempontból indokoltnak látszott a folyamat szerveskémi mechanizmusának vizsgálata. A reakció mechanizmusát elsősorban analógiák alapján tárgyalja az irodalom. Már Dakin és West /4,5/ aldol-típusú reakciónak értelmezte és az ekvimolekuláris elegyekben lejátszódó reakció alapján feltételezték, hogy az aminosav acilezése a bevezető lépés, majd ezt követően a megfelelő azlakton képződik. Kimutatták, hogy csak azokkal az aminosavakkal és származékaikkal valósítható meg a reakció, melyek azlaktonjai alfa-hely-

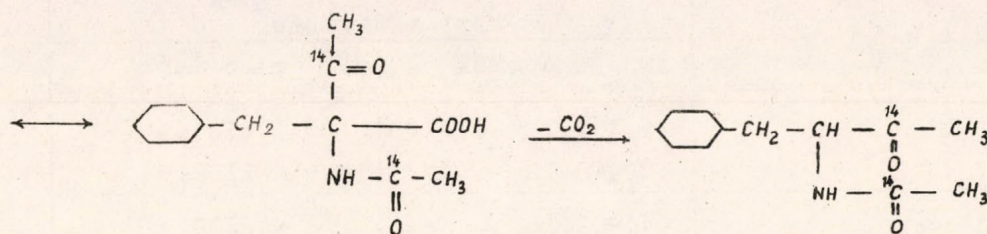


tü aktiv hidrogénatomot tartalmaznak. Később rámutattak arra, hogy az aktiv hidrogénatomot tartalmazó azlaktontól a bázis hatására karbanion keletkezik, mely tovább reagálva az ecetsavanhidriddel  $\alpha$ -acetamido- $\beta$ -ketosavazlaktont és acetátiont ad. A  $\beta$ -ketosavazlaktont közbenső termékként való létezését preparatív uton mindeztideig nem bizonyították. A reakció záró lépése az azlaktongyűrű hidrolizise és az ezt követő dekarboxileződés. Cleland és Niemann /9/ szerint lehetséges, hogy a reakció zárólépése, azaz az  $\alpha$ -acetamido- $\beta$ -ketosavazlaktont bomlása, függ az acetát-ionokkal történő ütközésektől, vagyis a bomlást a jelenlévő acetátion, esetleg szabad sav okozza, azonban ezen lehetőséget kísérleti uton nem igazolták.

Mi a  $\beta$ -ketosavazlaktont-képződés és dekarboxileződés fenti mechanizmusának vizsgálatát jelzett ecetsavanhidriddel végeztük el. A kiindulási savanhidrid moláris aktivitását összehasonlítva a végtermék moláris aktivitásával, a feltételezett reakcióséma helyessége esetén különbségnek nem szabad adódnia, mivel e mechanizmus értelmében kizárólag az eredeti aminosav karboxilcsoportján történik a dekarboxileződés. Eszerint a mechanizmus szerint a reakció 1,1'-di- $^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidriddel a következő módon játszódik le:







Vizsgálataink során jelzett ecetsavanhidriddel kimutattuk, hogy DL-fenilalanin piridines közegben, nagyfeleslegű ecetsavanhidriddel végbemenő reakciójából a végtermék moláris aktivitása messze a kísérleti hibán belül megegyezik a kiindulási ecetsavanhidrid moláris aktivitásával.

A mechanizmus további alátámasztására a reakciót két részre bontva is megvalósítottuk. Inaktív formában elkészítettük a közti terméként feltételezett azlaktont, majd piridines közegben jelzett ecetsavanhidriddel Dakin-West körülmények között reagáltattuk. A reakció-elegyből csekély termeléssel bár, de sikerült az előbbi reakció végtermékét szolgáltató 1-fenil-2-acet-amido-butan-3-on-t izolálunk. A vegyület aktivitása - mely lényegében a gyűrű felnyitás mechanizmusára ad felvilágosítást - a DL-fenilalaninból végrehajtott szintézis-termék aktivitásának 50 %-a kell hogy legyen, a megadott mechanizmusnak megfelelően. A táblázatban közölt kísérleti adatok a feltételezés helyességéről meggyőző képet adnak. Összehasonlítva az aktivitás-értékeket kitűnik, hogy a dekarboxileződés mind az aminosavval, mind az azlaktonnal végzett reakció esetén az aminosav karboxil-csoportján történik, továbbá bizonyíték arra nézve, hogy a reakció a  $\beta$ -ketosavazlakton közti terméken keresztül fut le.

Megjegyezzük, hogy Fry /10/ izocianátok savak hatására bekövetkező bomlását vizsgálva, karboxilon jelzett fenilecetsavval nyert eredményei magyarázatára a Dakin-West reakcióhoz hasonlóan, Dakin eredeti közleményére hivatkozva kismértékű acilaktiv dekarboxileződést tételez fel. Fry idézett megállapítása megítélésünk szerint kissé merész, mert az általa vizsgált izocianát és fenilecetsav közötti reakció közbeni termék a karbaminsav és a fenilecetsav vegyes anhidridje, melynek reakciói közvetlenül nem hasonlíthatók össze a Dakin-West reakció acilaminosavak anhidridjeként felfogható azlaktok közbeni termékének reakcióival, annál kevésbé, mivel maga Fry szerint /11/ is az aminosavak hasonló körülmények között végbemenő reakciójánál teljes egészében az aminosav karboxil-csoportjából lép ki széndioxid.

A radioaktív ecetsavanhidridet  $1\text{-}^{14}\text{C}$ -báriumacetátból és  $1\text{-}^{14}\text{C}$ -acetilkloridból állítottuk elő, aktivitásának mérését acetaniliddé alakítva, gázfázisban, metán-argon- $\text{CO}_2$  töltetű proporcionális számlálócsővel végeztük. Mérési eredményeinket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.



V e g y ü l e t	Mért aktivitás	
	Imp/perc/mMól	m $\mu$ c/mMól
Acetanilid	2,451.10 <sup>3</sup>	1104,5
	2,448.10 <sup>3</sup>	1102,5
Ecetsavanhidrid	4,902.10 <sup>3</sup>	2209
	4,896.10 <sup>3</sup>	2205
1-fenil-2- <sup>14</sup> C-acetilamido-3- <sup>14</sup> C-butanon-3	4,871.10 <sup>3</sup>	2195
	4,861.10 <sup>3</sup>	2190
1-fenil-2-acetilamido-3- <sup>14</sup> C-butanon-3	2,446.10 <sup>3</sup>	1101,2
	2,460.10 <sup>3</sup>	1107,7

### K i s é r l e t i r é s z

#### 1-<sup>14</sup>C ecetsav előállítása

Jelzett ecetsavat a szokásos módszer /12/ kismértékű módosításával állítottunk elő. A szintetizáló berendezést mindössze 1-2 Hgmm nyomásra szivattuk le. 5 mMól Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 1,0105 mc és 8 mMól metilmagnéziumjodid 30 ml éteres oldatát használtuk kiindulási anyagként. A szintézis további része a szokásos volt. Vizgőzdesztilláció után a terméket fenolftalein jelenlétében 0,25 n Ba(OH)<sub>2</sub> oldattal titráltuk és szárazrapárlás után az ecetsavat bárium-sóként preparáltuk és az edényeket 3 x 0,5 g inaktív báriumacetáttal öblítettük. Termelés: 0,5 g, 81,5 % (elm. 0,614 g).

#### 1-<sup>14</sup>C acetilklorid előállítása

A szokásos módszer /12/ analógiájára jelzett báriumacetátból benzoilkloriddal reagáltatva állítottuk elő. 1 g (4,1 mMól) báriumacetátot 5 ml benzoilkloriddal (8-szoros felesleg) refluxoltunk egy kolonnával és leszálló hűtővel felszerelt desztilláló lombikban. Az 52-53 C°-on lejövő párlatot fogtuk fel. Termés: 0,64 g, 93,5 %.

#### 1,1'-di-<sup>14</sup>C-ecetsavanhidrid előállítása

1 g (4,1 mMól) jelzett báriumacetáthoz intenzív külső hűtés közben hozzáadtunk 0,64 g (0,815 mMól) jelzett acetilkloridot, majd 30 percig forraltuk visszacsepegés közben. Ezután a visszacsepegő hűtő kolonnára cseréltük ki és a terméket desztilláltuk. A jelzett anhidridet előpárlatmentesen



kaptuk. Termelés 0,65 g, 77,4 % báriumacetátra, 77,5 % acetilkloridra, fp.: 138-139 °C.

Az ecetsavanhidridet ezután 29 g inaktív frissen desztillált ecetsavanhidriddel hígítottuk, és aktivitásméréshez kis mennyiséget acetaniliddé alakítottunk.

Aktivitása:  $2209 \text{ m}\mu\text{c (mMól)} = 630 \mu\text{c}/29,65 \text{ g ecetsavanhidrid}$   
 $2205 \text{ m}\mu\text{c}$

1-fenil-2-<sup>14</sup>C-acetil/amino-/3-<sup>14</sup>C/-butanon-3

1,65 g (0,01 mól) DL-fenilalanint feloldottunk 6 ml abs. piridinben és hozzáadtunk 7,5 ml aktív (moláris aktivitás acetanilidként mérve) ecetsavanhidridet. Az elegyet 5 órán át vízfürdőn melegítettük, majd az oldószereket vákuumban lepároltuk. A visszamaradó sötét szirupot, mely állás közben kristályosodni kezd, xiloból kétszer kristályosítottuk. Termelés 1,57 g; 76,5 %. Op.: 98,5 °C, irod.: 98-99 °C. C% elm.: 70,22; talált: 70,14.

1-fenil-2-acetilamino-/3-<sup>14</sup>C/-butanon-3

A DL fenilalanin-azlaktont standard módszerrel állítottuk elő /13/. 1,9 g (0,01 mól) azlaktont vízfürdőn 2 órán át melegítettünk az előző kísérletben ledesztillált piridines ecetsavanhidriddel. Ezután a piridines anhidridet vákuumban ledesztilláltuk és a visszamaradó erősen kátrányos fekete szirupot xiloból 8-10-szer kristályosítottuk. Végül inaktív ketonnal hígítottuk. Op.: 98,5 °C, termelés: 0,41 g, 20,2%. C% elm.: 70,22; talált: 70,18.

Köszönetünket fejezzük ki Mlinkó Sándor tudományos munkatársnak az aktivitásmérések és a szénmeghatározás pontos és lelkiismeretes elvégzéséért.

Összefoglalás

Jelzett ecetsavanhidriddel vizsgáltuk a Dakin-West reakció mechanizmusát. Megállapítottuk, hogy a reakcióban kizárólag az eredeti aminosav karboxilcsoportján történik dekarboxileződés, így a reakció teljes egészében a mások által javasolt  $\beta$ -ketosav azlaktok közbeeső termékén keresztül játszódik le.



I r o d a l o m

1. Levene és Steiger, J.Biol.Chem. 74, 689 /1927/
2. Levene és Steiger, J.Biol.Chem. 79, 95 /1928/
3. Dakin és West, J.Biol.Chem. 78, 91 /1928/
4. Dakin és West, J.Biol.Chem. 78, 745 /1928/
5. Dakin és West, J.Biol.Chem. 78, 757 /1928/
6. Attanburrow, Elliot és Penny, J.Chem.Soc. 310 /1948/
7. Wood és du Vigneaud, J.Am.Chem.Soc. 67, 210 /1945/
8. Wiley, J.Org.Chem. 12, 43 /1947/
9. Cleland és Niemann, J.Am.Chem.Soc. 71, 841 /1949/
10. Fry, J.Am.Chem.Soc. 75, 2686 /1953/
11. Fry és Rappaport, AEC Report UCRL-877 /1950/
12. M.Calvin, Isotopic Carbon, 178.old.
13. Bergmann, Stern és Witte, Ann. 449, 278 /1926/

Érkezett 1959.május 25.

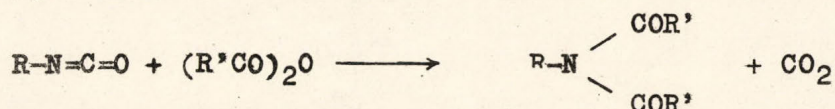


## VIZSGÁLATOK RADIOAKTIV ECETSAVANHIDRIDDEL II.

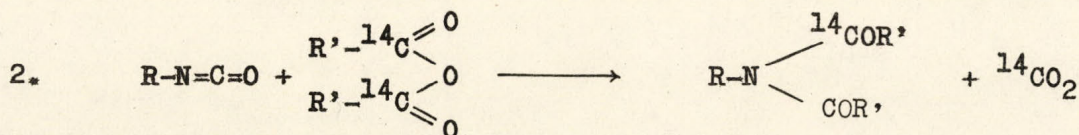
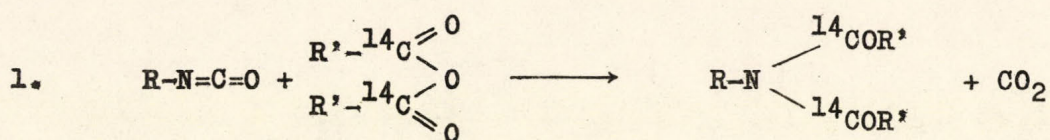
### Aromás izocianátok és savanhidridek között lefolyó reakció mechanizmusának vizsgálata

Ötvös László, Márton József és Meisel Tiborné

A diacilaminok származékainak acil csoportot átadó készsége régről ismert /1/. Ujabb időben a vegyület-típust acilezésre preparatív szempontból is hasznosítják /2/. Általánosan előállíthatók izocianátok és savanhidridek között lejátszódó



reakció révén /3/. Ebből a szempontból, különösen pedig radioaktív diacil-származékok szintézisének szempontjából érdekesnek látszott a reakció vizsgálata  $^{14}\text{C}$ -vel. A kilépő széndioxid szénatomja vagy az izocianát  $\text{C=O}$  csoportjából, vagy a savanhidrid egyik anhidrokarbonil szénéből származhat. Előbbi esetben  $1\text{-}^{14}\text{C}$ -anhidridet alkalmazva a végtermék moláris aktivitása az anhidridével megegyezik, utóbbi esetben felére csökken:



Kísérleteinkben fenil- ill.  $\alpha$ -naftil-isocianatot és  $1,1'\text{-di-}^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidridet alkalmaztunk. Utóbbi vegyületet bárium- $1\text{-}^{14}\text{C}$ -acetátból és  $1\text{-}^{14}\text{C}$ -acetilkloridból, intézetünkben kidolgozott módszerrel állítottuk elő /4/. Az aktivitások meghatározását metán-argon- $^{14}\text{CO}_2$ -proporcionális gázszámláló készülékkel végeztük.

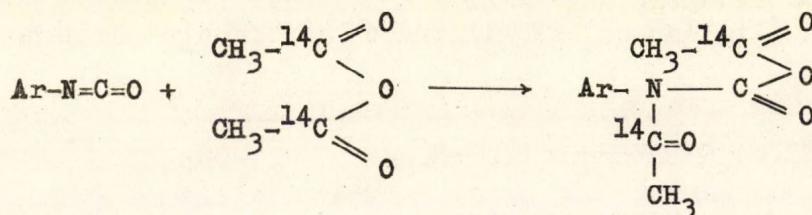


A kapott aktivitás-értékeket az alábbi táblázat szemlélteti.

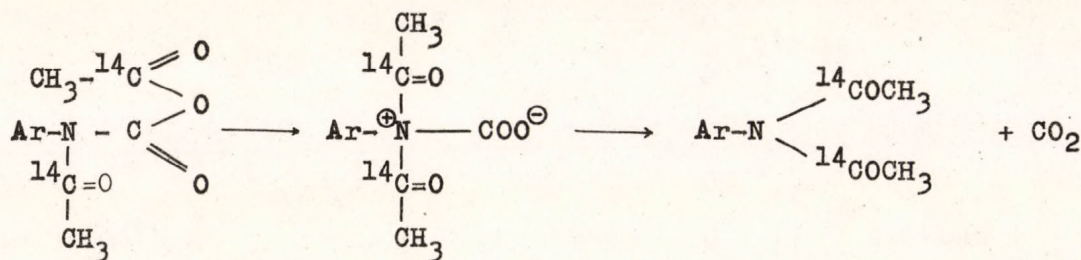
Vegyület	Aktivitás	
	m $\mu$ C/mM	Imp/perc/mM
Ecetsavanhidrid	2944	6538.10 <sup>3</sup>
Diacetanilid	2942	6534.10 <sup>3</sup>
N-di-acetil-naftilamin	2945	6540.10 <sup>3</sup>

Kísérleteink igazolják, hogy alkalmazott vegyületeink esetében a CO<sub>2</sub> az izocianatból lép ki.

A reakció mechanizmusa valószínűen az izocianatok és karbonsavak közötti addíciós reakcióval /5/ analóg. Ezen feltételezés szerint első lépésben N-acetil-karbaminsav-karbonsav vegyes anhidrid képződne:



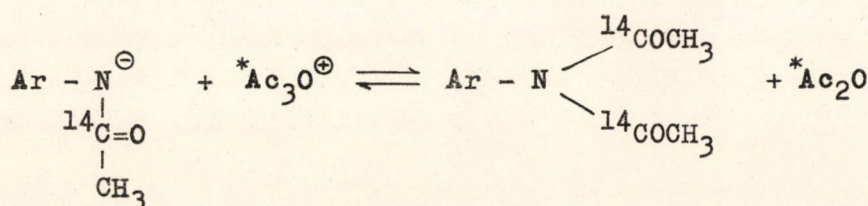
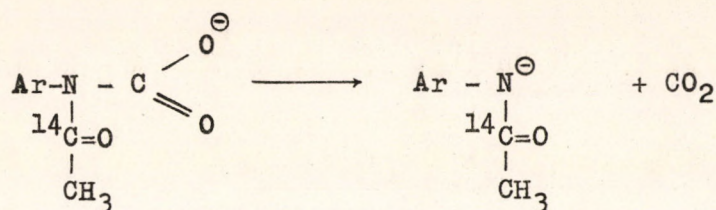
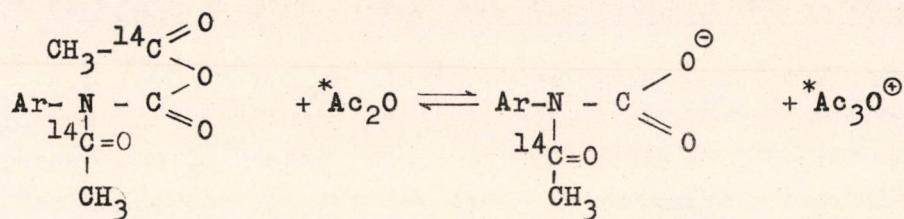
A kapott közti termék az acil-csoport intramolekulás áttevődése után /I/, vagy intermolekulásan /II/ alakulhatna tovább. Utóbbi esetben a kapott anhidrid típusu vegyület izocianátot acilezve, vagy valószínűbben az ecetsavanhidrid és acetilklorid közötti cserélődési reakció mechanizmusához /6/ hasonlóan ecetsavanhidriddel komplexet alkotva alakulna N-acetil-karbaminsavvá, ami dekarboxileződés és acetileződés révén adná a diacetamid származékot.



I.

vagy





## II.

Etilizocianát alkalmazása esetén a nyert N-etil-diacetamid moláris aktivitása az ecetsavanhidridénél lényegesen kevesebb. A reakció vizsgálata egyéb alkilizocianátok felhasználásával folyamatban van.

K i s é r l e t i r é s zdi-[karbonil- $^{14}\text{C}$ ]-diacetilanilin előállítása

1,19 g (0,01 mól) fenilizocianátot és 5,1 g (0,05 mól) [1,1'-di- $^{14}\text{C}$ ]-ecetsavanhidridet /4/ (moláris aktivitása  $6538 \cdot 10^3$  imp/mMól, ill. 2944 m $\mu$ c/mMól) 15 ml-es gömblobikban, 170-180 C<sup>o</sup>-os hőmérsékletű olajfürdőn 8 órán át visszacsepegés közben forraltunk. A reakció befejeződése után az el nem reagált jelzett ecetsavanhidridet vákuumban ledesztilláltuk és a visszamaradó, enyhén sárgás színű kristályos diacetilterméket petroléterből többször átkristályosítottuk. Op.: 37,5 C<sup>o</sup>.

Kitermelés 0,93 g, 52,5 %; C% elm.: 67,77; talált: 67,80. Az aktivitásmérés eredményét a táblázat tartalmazza.



di-[karbonil- $^{14}\text{C}$ ]-diacetil-  $\alpha$  -naftilamin előállítása

1,65 g (0,01 mól)  $\alpha$  -naftilizocianátot és 5,1 g (0,01 mól) 1,1'-di- $^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidridet (specifikus aktivitása megegyezik az előbbivel) 15 ml-es gömblombikban, 190–200  $^{\circ}\text{C}$ -os fémfürdőn 8 órán át erős visszacsepegés közben forraltunk. Ezután a feleslegben lévő jelzett ecetsavanhidridet vákuumban ledesztilláltuk és a visszamaradó fehér kristályokat vizes alkoholból átkristályosítottuk. Op.: 128,5  $^{\circ}\text{C}$ .

Termelés: 1,77 g 77,9 %; C% elm.: 73,99; talált: 73,84. Az aktivitásmérés eredményét a táblázat tartalmazza.

N-etil-diacetamid-di-[karbonil- $^{14}\text{C}$ ] előállítása

0,71 g (0,01 mól) etilizocianát és 5,1 g (0,05 mól) jelzett ecetsavanhidrid elegyét 8 órán át 170–180  $^{\circ}\text{C}$ -os olajfürdőn visszacsepegés közben forraltuk. Ezután a visszacsepegő hűtőt rövid kolonnával cseréltük fel és az ecetsavanhidridet ledesztilláltuk. A maradékot frakcionálva az N-etildiacetamid 187–191  $^{\circ}\text{C}$ -on (irod. fp.: 191–192  $^{\circ}\text{C}$ ) desztillál, mint szintelen folyadék.

Termelés: 0,75 g 58,2 %; C% elm.: 55,80; talált: 55,93. Moláris aktivitása  $4896 \cdot 10^3$  imp/mMól: 2305  $\mu\text{C}$ /mMól többször ismételt reakció esetén is. Az előállítást Wurtz /3/ szerint bombacsőben végezve a moláris aktivitás az előzővel azonosnak adódik.

Köszönetünket fejezzük ki Mlinkó Sándor tudományos munkatársnak az aktivitásmérések és a szénmeghatározások pontos és lelkiismeretes elvégzéséért és Beke István technikusnak a preparatív segítségéért.

I r o d a l o m

1. Brunner K. Ber. 47, 2676 /1914/; Monatshefte 36, 517 /1915/
2. E. Taschner, M. Kocor, S. Meyer: Rockniki Chem. 26, 692–4, /1952/;  
CA 49, 2464 /1955/
3. A. Wurtz: Annales de Chimie /3/ 42, 54 /1854/
4. Ötvös L., Márton J., Meisel Tiborné: KKKI Közl. 3. 92 /1959/
5. C. Naegeli, A. Tyabji: Helv. Chim. Acta 18, 142 /1935/  
A. Fry, J. Am. Chem. Soc. 75, 2686 /1953/
6. E. A. Evans, J. L. Huston, T. M. Norris: J. Am. Chem. Soc. 74, 4985 /1952/

Érkezett 1959. május 25.

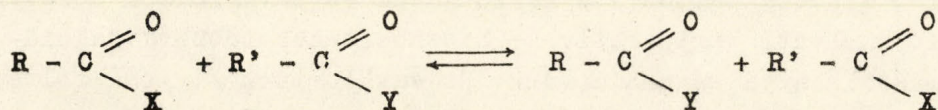


VIZSGÁLATOK RADIOAKTIV ECETSAVANHIDRIDDEL III.  
 Izotop kicserélődési reakciók tanulmányozása karbonsav-  
 észterekkel és karbonsavamidokkal

Ötvös László, Dutka Ferenc és Tüdős Ferencné

A savszármazékok számos variációban megvalósítható acylgyök kicserélődési reakciói szoros összefüggésben vannak ezen vegyületek ionizációs készségével. Az ionizáció adott körülmények között spontán vagy a másik acilvegyület vagy katalizátorok hatására mehet végbe. A folyamat természeténél fogva egyensúlyi reakció, ami preparatív szempontból az egyensulynak ismert módszerek segítségével a kívánt irányba való eltolásával hasznosítható. Eltekintve attól a lehetőségtől, hogy a reakció sokszor a legalkalmasabb módszer jelzett savszármazékok készítésére, izotop vegyületek alkalmazásával a folyamat kényelmesen tanulmányozható. A reakció komponenseit alkalmasan megválasztva ugyanis a reakció elején és végén kémiaailag ugyanazok a vegyületek fordulnak elő, csupán - radioaktív izotopokat használva - ezek aktivitásában lesz különbség, s így az izolálási problémák lényegesen lecsökkennek.

Izotopkémiai szempontból a felsoroltakon kívül kísérleteinket még egy tény indokolja. Olyan reakciómechanizmus és reakciókinetikai vizsgálatokban, melyekben a fenti kombinációban fordulnak elő a kiindulási anyagok vagy reakció-termékek, a reakció kvantitatív értékelése a kicserélődés tényének, ill. mértékének figyelembe vétele nélkül lehetetlen. A reakciótípus általánosan a következő módon adható meg:



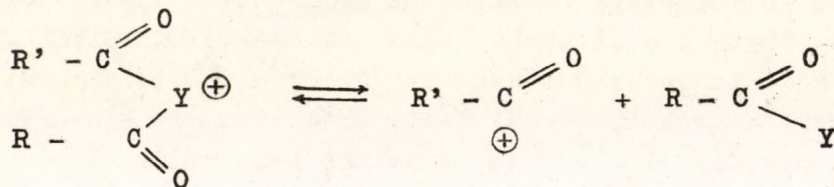
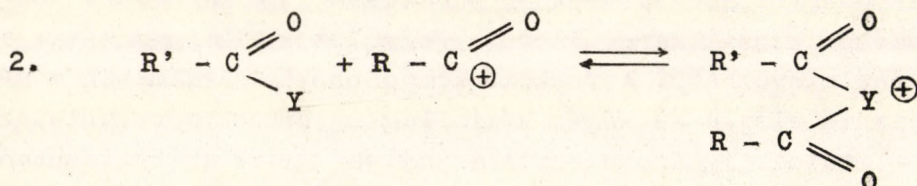
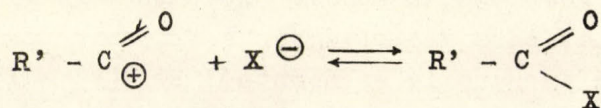
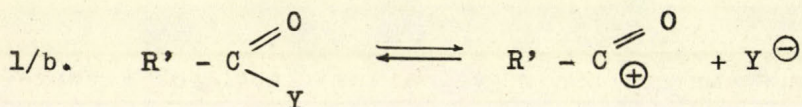
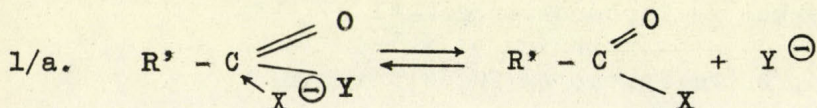
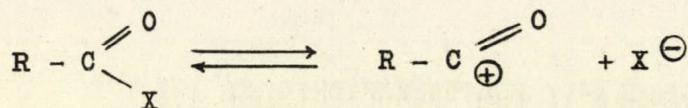
A C-X vagy C-Y kötés heterolízisével meginduló reakció többféle módon folytatódhat.

1. A keletkezett  $\text{X}^-$  ill.  $\text{Y}^-$  rész nukleofil támadásával a másik acilvegyületre, vagy a keletkezett ionok rekombinációjával. Ez a két lehető-



ség az alifás nukleofil szubsztitúciós reakciók  $S_N1$  és  $S_N2$  mechanizmusával analóg kémiai folyamatot jelent.

2. A képződött acil kation másik acil származék X ill. Y atomján való megkötődésével és a keletkező komplex további bomlásával. Összefoglalóan az alábbi képletek szemléltetik az átalakulás lehetőségeit.



Az első típusba tartozik a karbonsavak és savhaloidok közötti cserélődési reakció, melyet preparative hasznosítanak több savhaloid előállítására; a másodikba a savanhidridek és savkloridok /1/ és feltehetően a vegyes savanhidridek egymás közötti cserélődési reakciói. Bár a hexózacétatok ecetsavanhidridben és ecetsavanhidrid-ecetsav elegyben végbemenő anomerizációjával számos szerző foglalkozott /2/, a savanhidridek és észterek közötti cserélődési reakcióról csak Lemieux /3/ számol be, savamidok és anhidridek közötti cseréről pedig tudomásunk szerint nem történt említés az irodalomban. Mi a  $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$  csoportján jelzett ecetsavanhidrid és különböző rendű acetátok és acetamidok, továbbá ecetsavanhidrid és diacetilaminok közötti cserét vizsgáltuk. Észterek esetén a fentiekén túl egy további lehetőséget







Az adatokból látható, hogy piridinben az acilezett tercier hidroxil-csoportot tartalmazó tercier butil-acetát kivételével acil-csoport csere sem az észterek, sem a savamidok esetében nem következik be. Ha erélyesebb acil-kation termelő ágensként  $\text{ZnCl}_2$ -ot használunk, ilyen csere az adott kísérleti körülmények között jelentős mértékben lejátsszódik.

Más típust jelentenek a diacilaminok. Szerkezeti adottságaikból következően ilyen cserélődés már piridinben is bekövetkezhet, ami ezen vegyületek acilező készségére is felvilágosítást ad.

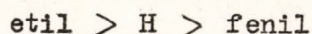
A nitrogénen többszörösen acilezett aminokat újabb időben preparatív is felhasználják acilezésre /4.5/. Különböző R gyökkel szubsztituált diacilaminok acilező készségének vizsgálata épp ezért gyakorlati érdekességű. Várható, hogy az R gyök jellegétől függően az acil csoport átadási hajlama jelentős mértékben változik, ami a fenti típusu izotop kicserélődési reakciók vizsgálatával kvantitativ összehasonlítható. Kísérleteinkben alifás, aromás és acil szubsztituens befolyását tanulmányoztuk. Adatainkat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Diacetamid származékok kicserélődési reakciója  
 $1\text{-}^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidriddel ( $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ ), piridinben.

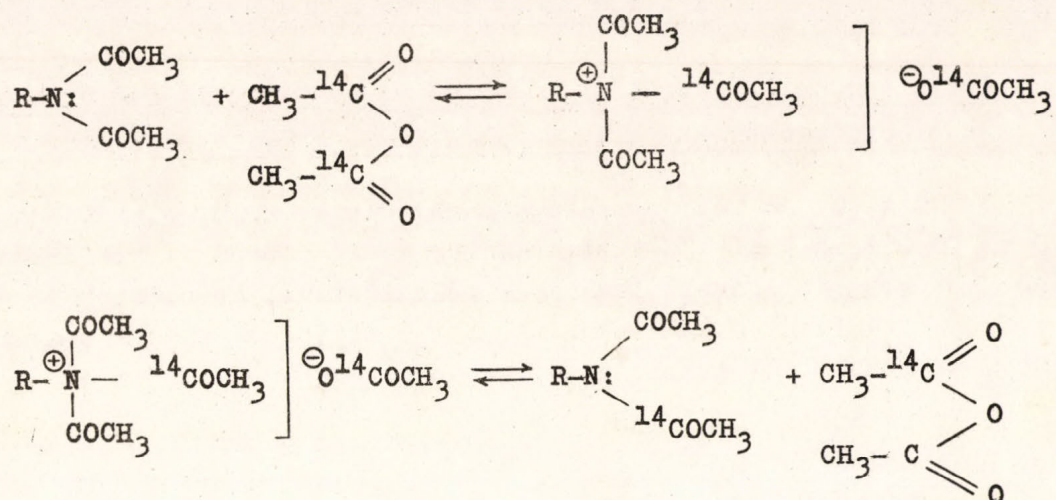
Vegyület ( $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ )	Aktivitás ( $\text{m}\mu\text{c}/\text{mM}$ )
diacetamid	65,2
diacetil-etilamin	77,5
diacetil-anilin	25,4
triacetamid	152,38

A táblázat adataiból következik, hogy az acil-csoport átadókészség a nitrogénen helyet foglaló szubsztituenseket tekintve az



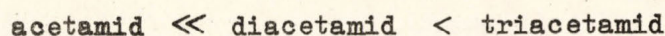
sorrendben változik. Ez esetben a sorozatban megfelel a nitrogénatom nukleofilitási mértékének, ami a kicserélődés mechanizmusára is felvilágosítást nyújt. Eszerint a reakció közti terméke egy N-triacilium vegyület, melyhez az acil kationt az ecetsavanhidrid szolgáltatja. A folyamat a három acil-csoport egyikének ledobásával fejeződik be.





(A fenti sematikus ábrázolásban a radioaktív acetil kation ecetsavanhidridből való keletkezésének módját nem vettük figyelembe.)

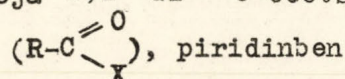
A triacetilamin esetében a cserélődés a diacetilénál nagyobb mértékű, s nagysága a nukleofilitás sorrenddel ellentétes



rendben változik (3. táblázat). Mivel a triacetil vegyületben a nitrogén atom nukleofilitása a diacetilénél lényegesen kisebb, egy külső acil-kation megkötődésének térbeli akadályai pedig nagyobbak, fel kell tételeznünk, hogy a triacetamid esetében a kicserélődésben fontos szerepet játszik a triacetamidból keletkező acil kation is. Itt a reakció közti termékeként az ecetsavanhidrid-acetilklorid kicserélődési reakció intermedierjeként feltételezett /1/ O-triacetilium vegyületnek kell keletkeznie. A cserélődés ezen a formán át játszódik le.

### 3. táblázat

Acetamid és acetil szubsztituált acetamidok kicserélődési reakciója 1,1'-di- $^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidriddel



Vegyület	Aktivitás $m_{\mu\text{C}}/\text{mM}$
acetamid	$\emptyset$
diacetamid	65,2
triacetamid	152,4



K i s é r l e t i r é s zAcetilcsoport kicserélési kísérlet  $\beta$ -pentaacetyl-D-glükózból és  $\beta$ -pentaacetyl-D-galaktózból 1,1'-di- $^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidriddel

3,120 g (0,008 mól) pentaacetyl vegyületet 20 ml piridinben oldottuk és 5,0 ml (0,053 mól) di- $^{14}\text{C}$ -ecetsavanhidriddel 8 órán át vízfürdőn visszafolyásos hűtővel felszerelt lombikban melegítettük. Az oldatot jégre öntöttük, a kivált kristályokat leszűrtük, 4 x 5 ml jeges vízzel mostuk és kétszer (80 %-os) alkoholból átkristályosítottuk.

$\beta$ -pentaacetyl-D-glükóz

Op.: 134 °C

$\beta$ -pentaacetyl-D-galaktóz

Op.: 142 °C

Tetra-[1- $^{14}\text{C}$ ]-acetyl-pentaeritrit

1,0 g (0,00735 mól) pentaeritritet 20 ml piridinben szuszpendáljuk, majd 8,0 ml (0,0084 mól) aktív ecetsavanhidridet adunk hozzá. Visszafolyáson tartjuk 3 órán keresztül. Az elegyet jégre öntjük és a kivált tetraacetyl-pentaeritritet szűrjük. Az anyagot vízből átkristályosítjuk és szárítjuk.

Termelés: 1,30 g (60%); Op.: 83 °C.

Acetyl-csoport kicserélési kísérlet tetra-[1- $^{14}\text{C}$ ]-acetyl-pentaeritritből piridinben

1,0 g (0,00329 mól) tetra-[1- $^{14}\text{C}$ ]-acetyl-pentaeritritet és 6 ml (0,0064 mól) inaktív ecetsavanhidridet 15 ml piridinben oldottunk és 10 órán át visszafolyáson melegítettük. Az elegyet 50 g jégre öntöttük, a kivált kristályokat leszűrtük és 25 %-os alkoholból átkristályosítottuk.

Op.: 82 °C.

Penta-eritrit-tetra-[1- $^{14}\text{C}$ ]-acetát  $\text{ZnCl}_2$ -os katalizált főzése inaktív  $\text{Ac}_2\text{O}$ -ban

1,0 g (0,00329 mól) pentaeritrit-[1- $^{14}\text{C}$ ]-acetátot, 2,0 g  $\text{ZnCl}_2$ -t (frissen izzított) 20 ml inaktív ecetsavanhidridben oldottunk 4 órán át visszafolyáson tartottuk, majd az oldatot lehűtöttük és jégre öntöttük. A reakció közben kátrányos termék keletkezik, melynek mennyisége a jégre öntve nő. A kivált kátrányos termékről a vizet dekantáljuk és alkohollal hidegen többször extraháljuk. Az alkoholos oldatot csontszeneztük, bepároltuk, a visszamaradó sűrű anyagot egy pár darabka jéggel eldörzsöltük. Azonnal kristályosodik. A terméket leszűrtük, 25 %-os alkoholból átkristályosítottuk.

Op.: 82 °C.



[1-<sup>14</sup>C]-acetyl-mentol

2,34 g (0,015 mól) 1-mentolt 12 ml abs. piridinben oldjuk és 3 ml aktív ecetsavanhidridet adunk hozzá. 5 órán át vízfürdőn, visszafolyáson tartjuk. Vákuumban 1/3 részre bepároljuk és 5 x 10 ml telített NaCl-os vízzel átrázzuk. MgSO<sub>4</sub>-on szárítjuk, majd a mentilacetátot 15 Hgmm-en 112 C°-on desztilláljuk.

Termelés: 1,58 g (54 %).

Átacilezési kísérlet mentil-[1-<sup>14</sup>C]-acetátból piridin jelenlétében

1,057 g (0,0053 mól) mentil-[1-<sup>14</sup>C]-acetátot 10 ml piridinben oldotunk és 2,0 ml (0,021 mól) inaktív ecetsavanhidridet adtunk gyorsan hozzá. Kénsavfürdőben 120 C°-on visszafolyáson tartottuk 10 órán keresztül. Az oldatot 5 ml-re bepároltuk, majd 25 g jégre öntöttük, választó tölcserben 2 x 15 ml vízzel kimostuk, MgSO<sub>4</sub>-en szárítottuk. Vákuumban 12 Hgmm-en desztilláltuk. A kapott termék szintelen folyadék (0,67 g).

t-butyl-[1-<sup>14</sup>C]-acetát

7,4 g (0,1 mól) t-butylalkoholt 15 ml aktív ecetsavanhidriddel 50 ml piridinben acetileztük. Kénsavfürdőben visszafolyáson tartottuk 6 órán át. Lehűtés után az oldatot 300 ml jeges vízbe öntöttük, választótölcserben szétválasztottuk. A könnyebb fajsúlyú fázist még 4 x 20 ml jeges vízzel kimostuk, CaCl<sub>2</sub>-on szárítottuk, majd desztilláltuk. Fp. = 98 C°.

Termelés: 6,2 g (56 %).

Átacilezési kísérlet t-butyl-[1-<sup>14</sup>C]-acetátból piridinben ecetsavanhidriddel

2,0 g (0,0172 mól) t-butylacetátot 5 ml ecetsavanhidriddel 20 ml piridinben 10 órán keresztül visszafolyáson tartottuk, majd az oldatot 75 ml jeges vízbe öntöttük, a maradékot 5 ml jeges vízzel átmostuk, majd 5 ml 5 %-os Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oldattal átráztuk, végül 2 x 4 ml vízzel újból átmostuk. A maradékot még a választó tölcserben CaCl<sub>2</sub>-vel szárítottuk, szívó gömbbel desztilláló lombikba vittük és a szedőt cseppfolyós levegővel hűtöttük.



### Kicserélési kísérlet N,O-di-[1-<sup>14</sup>C]-acetyl-efedrinből piridinben

2,15 g (0,0086 mól) N,O-di-[1-<sup>14</sup>C]-acetyl-efedrint 20 ml piridinben oldottunk és 4,0 ml (0,042 mól) aktív ecetsavanhidridet adtunk hozzá. 10 órára át vízfürdőn visszafolyós hűtővel felszerelt lombikban melegítettük. Vákuumban 60 Hgmm-en az oldószert és ecetsavanhidridet lepároltuk, majd az anyagot motorvákuumban desztilláltuk. Fp.: 178° (4 Hgmm). Eredeti DL-diacetyl-efedrin. Fp.: 178° (4 Hgmm).

### Acetanilid kicserélődéses vizsgálata

1,35 g (0,01 mól) [1-<sup>14</sup>C]-acetyl-anilint és 4 ml (0,042 mól) ecetsavanhidridet 20 ml abs. piridinben 10 órára át forrásban lévő vízfürdőn tartottuk. A reakció végén az elegyet vákuumban szárazra pároltuk és ismételt átkristályosítással tisztítottuk. Op.: 114 C°.

### Acetamid és diacetamid származékok kicserélődési reakciójának vizsgálata

0,008 mól diacetamid származékot és 0,032 mól aktív ecetsavanhidridet piridines közegben, amely össz. térfogata 10 ml forró vízfürdőn tartottuk 5 órára keresztül, majd az oldószert ledesztilláltuk, a visszamaradt kristályos terméket átkristályosítottuk. A termékek kiindulási anyagokkal való azonosságát Op. és keverék Op. alapján azonosítottuk. A vegyületek aktivitás értékeit a 2. és 3. táblázatok tartalmazzák.

### Összefoglalás

Acetyl-acetátok, különböző rendű alkoholok ecetsavas észterei, primer és szekunder aminok N-acetyl vegyületei, valamint acilezett acetamidok acetyl-csoport kicserélődési reakcióit vizsgáltuk ecetsavanhidriddel piridin és ZnCl<sub>2</sub> jelenlétében. Megállapítottuk, hogy piridinben csak a diacetylaminok és a triacetylamin esetében következik be kicserélődés, míg ZnCl<sub>2</sub> hatására már a primer alkoholok észterei is lejártszódik a reakció.



I r o d a l o m

1. Evans, E.A., Huston I.L., Norris T.H., J.Amer.Chem.Soc. 74, 4985 /1952/
2. Bonner W.J., J.Amer.Chem.Soc. 73, 2059 /1951/  
Painter E.P., J.Amer.Chem.Soc. 75, 1137 /1953/
3. Lemieux R.U., Brice C., Huber G., Canad.J.Chem. 33, 134 /1955/
4. Brunner K., Chem.Ber. 47, 2676 /1914/  
Monatsh. 36, 517 /1915/
5. Brunner K., Seeger W., Dittrich S., Monatsh. 45, 69 /1924/

Érkezett 1959.szeptember 8.







A KETONKÉPZŐDÉS MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA  $^{14}\text{C}$ -HOMOKÁMFORSAV  
FELHASZNÁLÁSÁVAL

Ötvös László, Noszkó H. László

A ketonok előállításának legrégibb, de számos esetben - főleg exociklusos ketonok irányába - a mai napig is alkalmazott módszere a karbonsavak sóinak száraz desztillációján, illetőleg a karbonsavak gőzeinek toriumoxid, kalciumoxid vagy kalciumkarbonát felett történő dekarboxilezésén alapszik. A reakció mechanizmusára vonatkozóan több elképzelést tárgyal a szakirodalom. Bamberger /1/ szerint első lépésben savanhidrid képződik. Neunhoeffer és Paschke /2/ kondenzáció révén  $\beta$ -keto-karbonsavat tételez fel közötti termékként, míg utabban Bell és Reed /3/ gyökös mechanizmust valószínűsít.

Lee és Spinks /4/  $^{14}\text{C}$ -karboxil csoportot tartalmazó karbonsavak kalciumsóinak pirolizisét vizsgálták. A különböző rendszerekből nyert egyes ketonok aktivitás értékeiből sorrendet állítottak fel, mely szerint

acetát > fenilacetát > valerát > formiát > benzoát

sorban csökkenő mértékben lép ki  $\text{CO}_2$  az alkalmazott sópárok száraz desztillációjára esetén. Azon az alapon, hogy ez a sorrend nem felel meg a gyökképződés általánosan tapasztalt relatív mértékének /5/, a szabad gyökös mechanizmust elvetik. Bár a legtöbbit tárgyalt kalcium-1- $^{14}\text{C}$ -acetát kalciumfenilacetát rendszerre vonatkozó kísérleti eredményeiket Nefedov, Toropova és Szkul-szkij /6/ lényegesen módosították, a folyamat ionos lefutását alátámasztó érveiket megnyugtatóknak tekinthetjük.

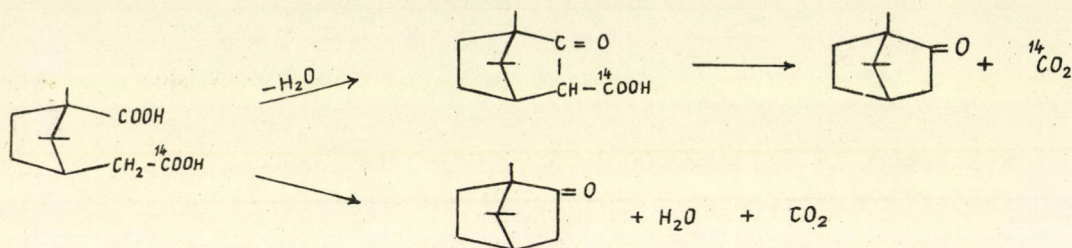
Mivel a folyamat ionos mechanizmusa is többféle lehet, szükségesnek látszott a kérdés tanulmányozása megfelelő modellen, annál is inkább, mert Lee és Spinks a legvalószínűbbnek látszó Neunhoeffer-féle elképzelést nem tartják megfelelőnek.

Mi a metilénecsoport mellett  $^{14}\text{C}$ -karboxilcsoportot tartalmazó homokámforsav kalciumsójának pirolizisét vizsgáltuk. Ebben a molekulában az egyik karboxil melletti szénatom kvaterner, a másik melletti szekunder. Ha a reak-



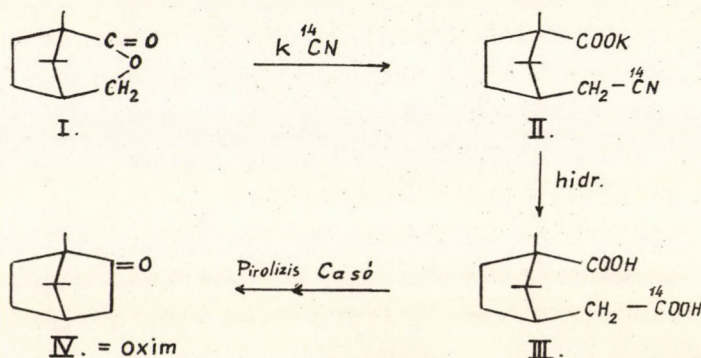
ció kondenzációs mechanizmus szerint  $\beta$ -ketokarbonsavon keresztül játszódik le, a széndioxid csakis a  $^{14}\text{C}$ -tartalmu csoportból léphet ki, s ilyen formán a képződött kámfornak inaktívnak kell lennie, míg egyéb esetekben bizonyos százalékban a ketonnak a kiindulási vegyület radioszén atomját is tartalmaznia kell.

Nefedov, Toropova és Szkulszkij kísérletei szerint a kalciumsók pirolizise és a katalitikus dekarboxilezés teljesen azonos mechanizmusa. A fenti két lehetőséget ezért az egyszerűség kedvéért az 1. ábrán savakra vonatkoztatva szemléltetjük.



1. ábra

A radioaktív homokámforsavat a következő módon készítettük. Komppa/7/ leírása szerint előállított  $\alpha$ -kamfolid lakton gyűrűjét  $\text{K}^{14}\text{CN}$ -vel homokámforsav- $^{14}\text{C}$ -félnitril-kálium sójává nyitottuk fel, aminek vízben végzett savas hidrolizisekor a képződő savamid só feloldása után a homokámforsav kristályosan kiválik. A vegyületből kalciumoxiddal sót készítettünk, aminek  $500^\circ\text{C}$ -on végzett pirolizise kámfort eredményezett. A nyert terméket oximja formájában azonosítottuk és határoztuk meg aktivitását. Kísérleteinket és azok aktivitás értékét az alábbi ábra és táblázat szemlélteti.



2. ábra

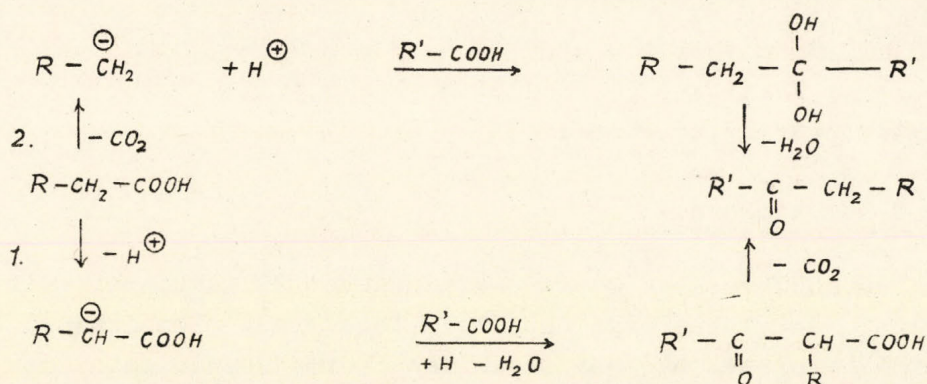


Táblázat

Vegyület	Aktivitás $\mu\text{c}/\text{mM}$
Homokámforsav-félnitril	17,2
Homokámforsav	17,2
Kámfor oxim	0,19

Eredményeink szemléltetik, hogy piroliziskor az aktivitás teljes egészében a felszabaduló  $\text{CO}_2$ -be kerül. Kétségtelen, hogy gyökös mechanizmus esetén az aktivitás megoszlásában a két karboxilcsoport kötésienergiájának különbözősége szerepet játszhat és ionos mechanizmus esetén is befolyásolja a megoszlást a Lee és Spinsk /4/ által feltételezett acyl-kation termelési tendenciában, ill. ezek szterikus faktoroktól függő további reakciójában, mégis így érthetetlen volna a két csoport közötti kvantitatív differencia. Megmagyarázza azonban az eredményt, ha feltesszük, hogy a  $^{14}\text{C}$ -t tartalmazó karboxilcsoport ' melletti  $\text{CH}_2$ -csoport addíciójával közti terméként  $\beta$ -karboxi-kámfor keletkezik, ami a  $\beta$ -ketokarbonsavak ismert tulajdonságai szerint, a reakció körülményei között dekarboxilezést szenved. Ez lényegében a kondenzációs reakciómechanizmus igazolását jelenti modellünk esetében.

Véleményünk szerint a reakció általános értelemben is anionos addíciós folyamat. A karbanion keletkezése kétféle módon mehet végbe: vagy egy proton, vagy  $\text{CO}_2$  katalizált lehasításával. Előbbi esetben a reakció  $\beta$ -ketokarbonsavon, utóbbiban geminális diolon át fut le (3.ábra).



3.ábra

Ahol mindkét reakció irányra lehetőség van, az 1. folyamat determinál. Ha az  $\text{R}'$  csoport karboxil csoport melletti szénatomján hidrogén is helyet foglal, a kilépő  $\text{CO}_2$  két karbonsav közötti megoszlását, a carbanionhoz szükséges proton lehasíthatóságának, a carboxil csoportok polarizációs készségének és a két reagáló rész térkitöltésének relatív mértéke szabja meg. Amennyiben az  $\text{R}'$  csoport karboxil melletti C atomja kvaterner telített szén-



atom, vagy aromás gyűrű tagja, a  $\text{CO}_2$  kvantitatíve az  $\text{R-CH}_2\text{-COOH}$  ill.  $\text{R-CHR-COOH}$ -ból származik, mint ezt a szovjet /6/ és kanadai /4/ szerzők adatai és saját eredményeink igazolják.

A 2. uton képződnek valószínűen a diaril-keetonok a megfelelő karbon-savakból. Nem mond ellent ennek a feltételezésnek az a tény, hogy a kvaterner szénatomot tartalmazó karbonsavak nem szolgáltatják a ditercier-izoke-tonokat /2,8/, ha figyelembe vesszük, hogy utóbbiak  $\beta$  hidrogén lehasadás-sal más szerkezetű ke-tonokat adhatnak /8/. A diaril ke-tonok keletkezése mechanizmusának felderítésére irányuló izotopos kísérleteink különböző szub-sztituált aromás karbonsavak alkalmazásával folyamatban vannak.

### K i s é r l e t i r é s z

#### $^{14}\text{C}$ -ciano-kamfolsav

1,0 g (0,0060 mól)  $\alpha$ -kamfolidot 0,40 g (0,77 mól) kálium- $^{14}\text{C}$ -cianiddal (spec. akt.  $17,3\mu\text{c}/\text{mM}$ ) lezárt csőben 6 órán  $230\text{--}340^\circ$ -on melegítünk. A kihűlt cső tartalmát hidegen 20 ml vízben oldjuk, választó tölcserbe visz-szük és  $3 \times 10$  ml éterrel extraháljuk a változatlan  $\alpha$ -kamfolid eltávolítása céljából. A vizes oldatot kénsavval savanyítjuk és pár percig forraljuk. A ciánkamfolsav kristályos formában válik ki az oldatból. A nyers terméket vízből átkristályosítjuk és vákuum pisztolyban  $\text{P}_2\text{O}_5$  fölött szárítjuk.

Termelés: 0,415 g (35 %); Op.:  $159^\circ$ .

Analízis:

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Számított	C = 67,66 %, H = 8,77 %
/195,26/	Talált	C = 67,51 %, H = 8,47 %
Spec.aktivitás: $17,2\mu\text{c}/\text{mM}$ .		

#### Mono- $^{14}\text{C}$ -homokámforsav

0,40 g (0,00205 mól)  $^{14}\text{C}$ -ciano-kamfolsavat 20 ml koncentrált sósav-ban szuszpendálunk és visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban 3 órán át forraljuk. A ciánkamfolsav először savamidsó formájában oldatba megy, majd további melegítésre a homokámforsav kristályos formában kiválik. Lehűtés u-tán szűrjük. jeges vízzel mossuk és vízből átkristályosítjuk.

Termelés: 0,394 g (87 %); Op.:  $232^\circ$

Analízis:

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Számított	C = 61,60 %; H = 8,46 %
(214,26)	Talált	C = 61,55 %; H = 8,67 %
Spec.aktivitás: $17,2\mu\text{c}/\text{mM}$		



Kámfor

0,394 g homokámforsavat 0,5 g CaO-val és pár cm<sup>3</sup> vízzel szárazra pároltuk. A száraz maradékot vákuumban kiszáritottuk, majd óvatosan száraz desztillációnak vetettük alá. A képződött kámfort oximja alakjában azonosítottuk.

Az oxim op.-ja 118 C°. Spec.aktivitása 0,19  $\mu$ c/mM.

A kapott oxim a r.kámfor oximjával o.p. depressziót nem ad.

Összefoglalás

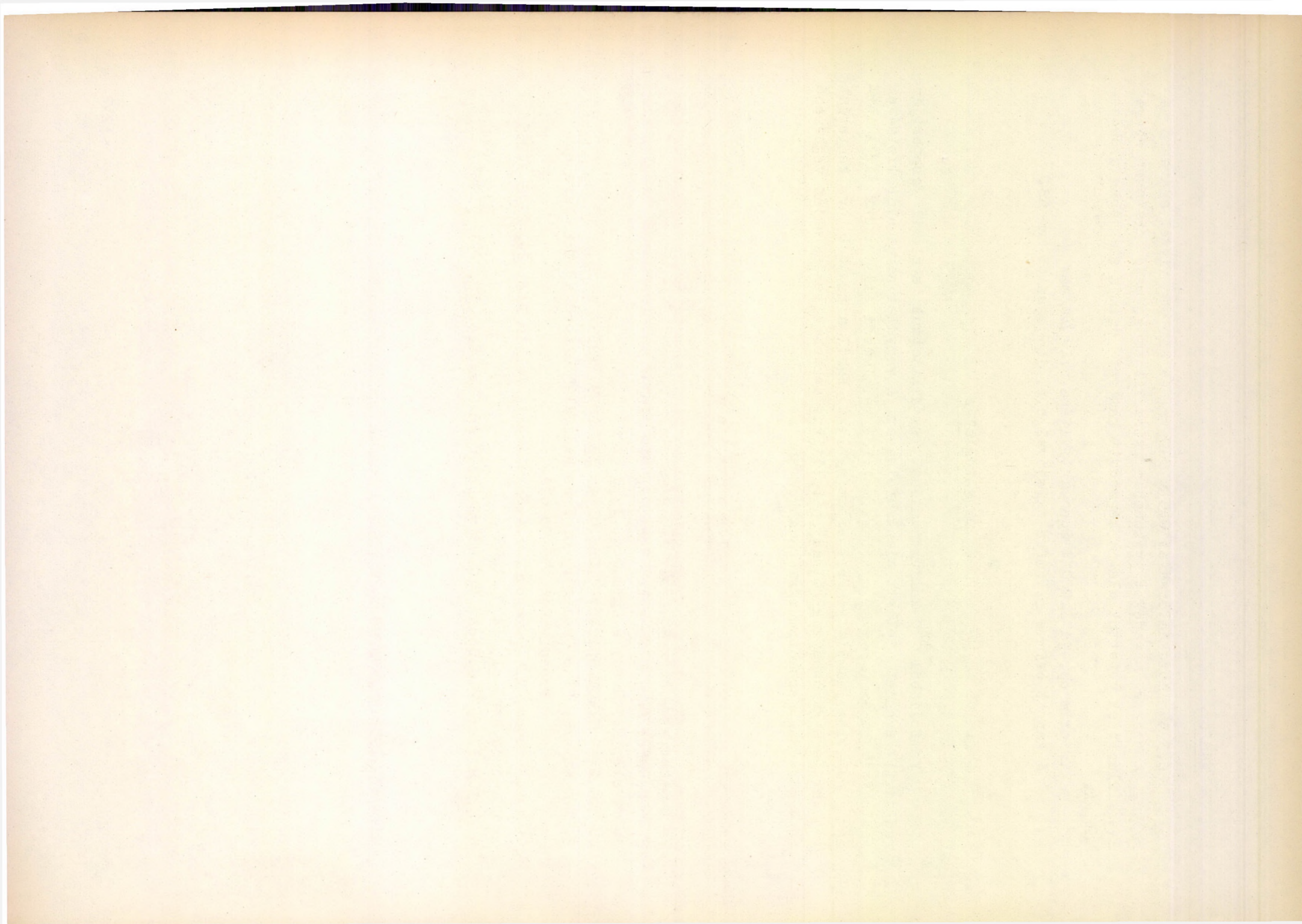
Kamfolidból <sup>14</sup>C-káliumcianiddal előállítottuk a nitril csoportján radioaktív szénnel jelzett ciankamfolsavat. A vegyület savas hidrolizisével radioaktív homokámforsavat nyertünk, melyből kalciumsót állítottunk elő. A termék pirolizise inaktív kámfort eredményezett. Ebből a tényből következtetést vontunk le a karbonsavak sóinak pirolitikus dekarboxilezése útján végbemenő ketonképződés mechanizmusára vonatkozóan.

I r o d a l o m

1. E.Bamberger, Ber. 48, 3517 /1910/
2. O.Neunhoeffer, P.Paschke, Ber. 72, 919 /1939/
3. J.Bell, R.I.Reed, J.Chem.Soc. 1952, 1383
4. C.C.Lee, J.W.T.Spinks, J.Org.Chem. 18, 1079 /1953/
5. W.A.Waters, "The Chemistry of Free Radicals" Oxford at the Claredon Press, 1946, 57-58 old.
6. V.D.Nefodov, M.A.Toropova, I.A.Szkulszkij, Zs.Fiz.Him. 29, 2236 /1955/
7. G.Komppa, Ber. 41, 4470 /1903/
8. A.L.Miller, N.C.Cook, F.C.Whitmore, J.Am.Chem.Soc. 72, 2732 /1950/

Érkezett 1959. augusztus 5.





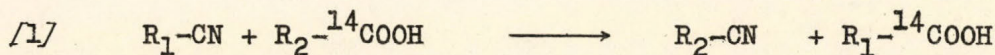


## NITRIL-KARBOXIL CSERE TANULMÁNYOZÁSA RADIOSZÉNNEL

Noszkó H.László, Ötvös László

A nitrilek és karbonsavak között lejátszódó reakció régóta ismert /1,3/ és pár év óta számos nitril előállítás szempontjából gyakorlati jelentőségűvé vált. Régebbi elképzelés szerint a reakció termékeinek - diacilamin, nitril és karbonsav - aránya az alkalmazott nitril és karbonsav alifás vagy aromás jellegétől függ. Figyelembe véve az újabb eredményeket /4,5/, valamint a diacetilamin termikus bontására vonatkozó tapasztalatokat /6/, megállapíthatjuk, hogy a reakció az aromás-aromás, alifás-alifás és aromás-alifás rendszerekben egyaránt végbe megy, diacilamin ill. a cserélődési termékek keletkezésének irányába, s a termékek milyensége elsősorban termodinamikai tényezőknek és az izolálás körülményeinek függvénye.

A kicserélődés irányába futó reakció mechanizmusának vizsgálatában legfontosabb lépés annak tisztázása, hogy a cserélődés közvetlenül a karboxil és nitril csoportok között C-C kötés, vagy valamilyen közti terméken át C $\equiv$ N kötés megszűnésével játszódik-e le. A problémát karboxil csoportjában  $^{14}\text{C}$ -t tartalmazó karbonsav alkalmazásával sikerült eldönteni. A fenti két lehetőség  $^{14}\text{C}$  tartalmu karbonsavra a következő módon adható meg:



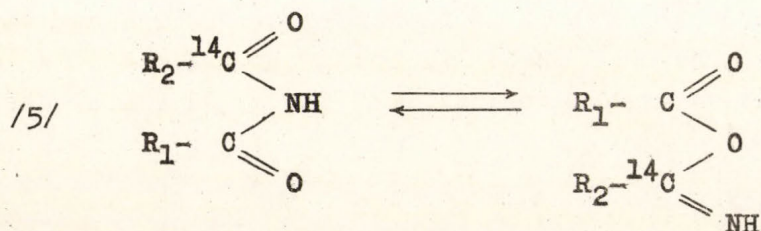
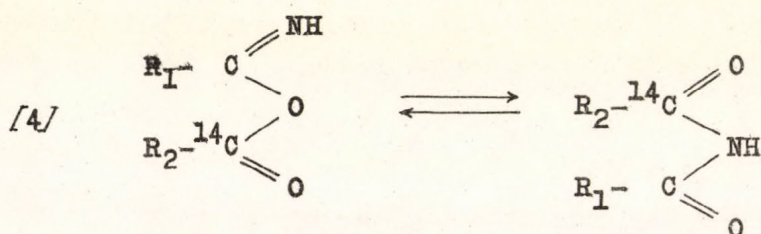
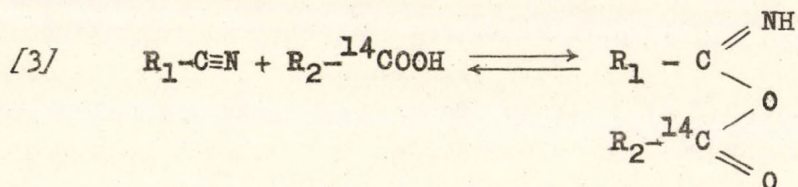
Kísérleteinkben  $^{14}\text{C}$ -benzoesavat és acetonitrilt, valamint p-brómbenzoesavnitrilt alkalmaztunk. A két különböző típusu rendszerből a benzoenitrilt egyrészt extrakcióval, másrészt desztillációval nyertük és moláris aktivitását a kiindulási benzoesavéval hasonlítottuk össze. Mérési eredményeinket a táblázat tartalmazza.



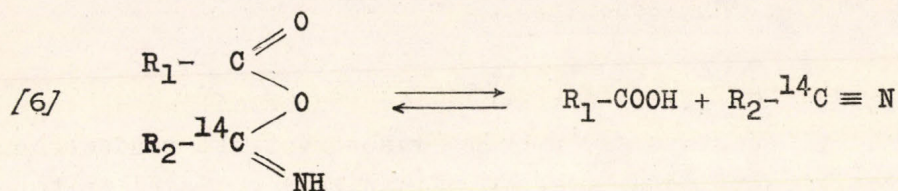
Táblázat

V e g y ü l e t	Mól aktivitás m $\mu$ g/mM
Benzoessav-(carboxil $^{14}\text{C}$ )	1120
Benzoessavnitril (nitril- $^{14}\text{C}$ ) I.	1116
Benzoessavnitril (nitril- $^{14}\text{C}$ ) II.	1109

A táblázat adatai szemléltetik, hogy a benzoessav moláris aktivitása a hibahatárokon belül megegyezik mind a benzoessav-acetonitril, mind a benzoessav-p-bróm-benzoessavnitril rendszerből nyert benzoessavnitril aktivitásával. Ez egyértelmű bizonyíték arra nézve, hogy a reakció folyamán a nitril csoport szene és a szubsztituens szénatomja közötti C-C kötés érintetlen marad, egyúttal alátámasztja azt az elképzelést /4/, miszerint a kicserélődés diacilaminon át játszódna le. Utóbbi vegyület keletkezését Toland és Ferstandig /5/ a savnak nitrilre történő addíciójával előálló izoimidből vezeti le /3/: az izoimid O  $\rightarrow$  N acilvándorlással dikarboimiddé alakul át /4/. Véleményünk szerint a cserélődést további szekunder N  $\rightarrow$  O acilvándorlással /5/ s az így keletkező izomer izoimid bomlásával /6/ magyarázhatjuk:







Az  $\text{O} \rightarrow \text{N}$  vándorlás alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, míg az  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  acilvándorlás energikusabb körülmények között magasabb hőmérsékleten következik be. Ez megmagyarázza azt a tényt, hogy alkalmasan megválasztott kísérleti feltételek között - mikoris a szerkezeti faktorokat is figyelembe kell venni - a diacilaminok izolálhatók; továbbá összhangban van azzal a régebbi tapasztalattal, hogy az ecetsav és acetonitril  $240\text{--}250^\circ$  között végrehajtott reakciója diacetilamint eredményez /7/, míg  $250^\circ$  felett a diacetilamin ecetsavra és acetonitrilre bontható /6/.

A fenti fő reakció irányon kívül számításba kell vennünk azokat a mellékreakciókat, melyek a diacilamin acilező készségéből származnak, s a diacilaminokból keletkező savamidokon át vezetnek a megfelelő nitrilekhez.

### K i s é r l e t i r é s z

#### Benzonitril/nitril- ${}^{14}\text{C}$ /[I]benzoesav-/karboxyl- ${}^{14}\text{C}$ / és acetónitril rendszerből

6,1 g (0,05 mól) benzoesav-[karboxyl  ${}^{14}\text{C}$ ]-t és 2,05 g (0,05 mól) acetónitrilt lezárt csőben  $260^\circ\text{C}$ -on 4 órán keresztül hevítünk. A kihűlt csövet óvatosan felnyitjuk, majd tartalmát a reagálatlan benzoesav és acetónitril oldatba vitele céljából szódás vízzel elkeverjük. Az olajos fázist alkotó benzonitrilt éterrel extraháljuk.

A kapott benzonitril-[nitril  ${}^{14}\text{C}$ ]-t desztillációval tisztítjuk.  
Fp.  $191^\circ\text{C}$ . Termelés 0,99 g 19 %.

#### Benzonitril-/nitril ${}^{14}\text{C}$ /[II]benzoesav-/karboxyl ${}^{14}\text{C}$ / és p-brómbenzonitril rendszerből

Desztilláló feltétellel összekötött kolonnával felszerelt gömblombikban 12,2 g (0,1 mól) benzoesav-[karboxyl  ${}^{14}\text{C}$ ] és 9,1 g (0,05 mól) p-brómbenzonitril elegyét  $250^\circ\text{C}$ -on melegítjük. A fenti hőmérséklet átvétele után a benzonitril desztillációja azonnal megindul.

A kapott benzonitril-[nitril  ${}^{14}\text{C}$ ]-t desztillációval tisztítjuk.  
Fp.  $191^\circ\text{C}$ . Termelés 4,1 g 80 %.



Összefoglalás

Karboxil csoportján  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett benzoésav felhasználásával vizsgáltuk benzoésav-acetonitril és benzoésav-p-bróm-benzoésavnitril rendszerben a nitril-karboxil csoport kicserélődési reakció mechanizmusát. Megállapítottuk, hogy a reakció a szubsztituens és a karboxil csoport közötti, illetőleg a szubsztituens és a nitril csoport közötti szén-szén kötés felhasadása nélkül megy végbe. Acil-vándorláson alapuló reakció mechanizmust javasoltunk a diacilaminon át lefutó folyamat magyarázatára.

I r o d a l o m

1. A.Gantier, Ann. 150, 187 /1869/
2. C.E.Colby, F.O.Dodge, An.Chem.J., 13, 1 /1891/
3. J.A.Mathens, J.Am.Chem.Soc., 20, 648 /1898/
4. R.H.Wiley, W.B.Guerrant, J.Am.Chem.Soc., 71, 981 /1949/
5. W.G.Toland, L.L.Ferstandig, J.Org.Chem., 23, 1350 /1958/
6. E.Gantier, Compt.rend. 67, 1256
7. A.Hentschel, Ber. 23, 2395.

Érkezett 1959. augusztus 5.



[5-<sup>14</sup>C]-2,3,5-TRIFENILTETRAZOLIUMKLORID (TTC) ÉS  
[5,5'-di-<sup>14</sup>C]-2,2',5,5'-TETRAFENIL-3,3'(3,3-DIMETOXI-  
4,4'-DIFENIL) DITETRAZOLIUMKLORID (TETRAZOLIUMKÉK; BT.)  
SZINTÉZISE

Márton József

Tetrazoliumsók biológiai alkalmazhatóságára először Kuhn és Jerchel /1/, valamint Lakon /2,3/ hívták fel a figyelmet. E vegyületcsoport alkalmazása biológiai indikátorként gyorsan elterjedt. Kezdetben a TTC-t és származékait, később a jobb szintulajdonságu tetrazoliumkéket (BT) alkalmazták, mely utóbbival elkerülhető a vér és egyéb sejtnedvek természetes színének zavaró hatása.

A közvetlen biológiai alkalmazások mellett ujabban előtérbe került tetrazoliumsók analitikai alkalmazása is. Így például Mattson és Jensen /4/ redukáló cukrok kolorimetrikus, Wallenfells /5/ pedig papírkromatográfiás meghatározására ajánlotta a TTC-t. Cheronis és Stein /6/ néhány  $\gamma$ -nyi mennyiségű cukrok és redukáló szervetlen ionok meghatározására TTC-t és egyéb tetrazoliumsókat, Neher és Wetstein /7/ pedig igen kis 0,3-0,5  $\mu$  mennyiségű corticosteroidok papírkromatográfiás meghatározására tetrazoliumkéket ajánl.

E meghatározások a redukcióban keletkező színes formazánok mennyiségének fotometrikus meghatározásán alapulnak és így érzékenységük alsó határát a legkisebb fotometrárlható formazánmennyiség szabja meg.

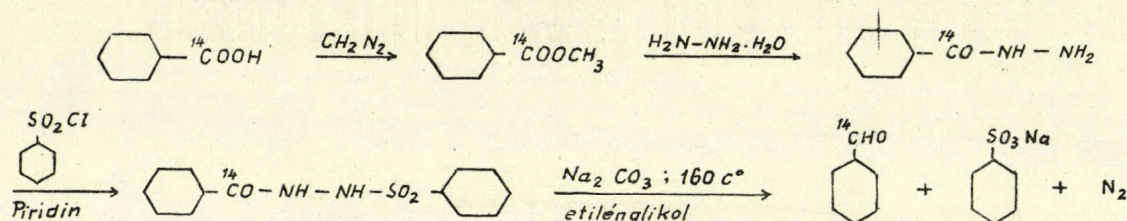
Munkánk során radioaktív izotópokkal jelzett tetrazoliumsók előállítását és analitikai alkalmazását kezdtük meg. Radioaktív izotópok aktivitásának mérésével lényegesen kisebb formazán-mennyiség határozható meg, mint fotometrikusan, így a mennyiségi meghatározások alsó határa 1  $\mu$ -ról 0,01  $\mu$  nagyságrendre is leszállítható.

Radioaktív izotóppal jelzett tetrazoliumsók előállításáról és alkalmazásáról eddig csak Seligman és munkatársai /7/ számoltak be, akik <sup>131</sup>I-al jelzett jód-TTC-t használtak, hogy megkönnyítsék a vegyület megoszlásának és a képződött formazánnak a tanulmányozását egér-szöveteken. Radioaktív izotópokkal jelzett tetrazoliumsók biológiai vagy analitikai alkalmazására egyéb adatot nem találtunk az irodalomban.



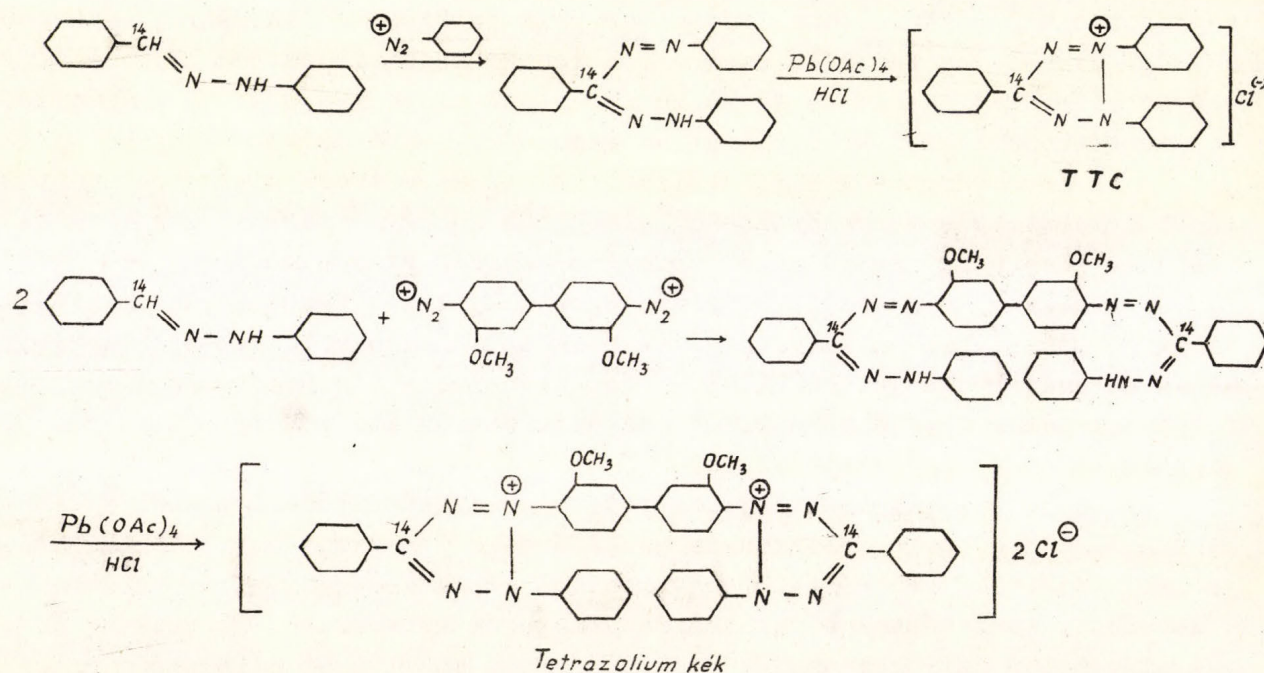
Vizsgálatainkhoz  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett TTC-t és tetrazoliumkéket állítottunk elő és felhasználásukkal új érzékeny módszert dolgoztunk ki corticosteroidok papírkromatográfiás meghatározására. Ezen eredményekről külön számoltunk be /8/.

Jelzett tetrazoliumsók előállítását karbonil - csoportban jelzett benzaldehydből kiindulva valósítottuk meg. Jelzett benzaldehydet T.A. Geismann /9/ módszerének módosításával benzoészav-  $1\text{-}^{14}\text{C}$  -ből állítottuk elő az alábbi reakciósorozattal:



A benzaldehydet fenilhidrazonként nyertük ki.

Benzaldehydfenilhidrazonból a klasszikus eljárás mód szerint /1,10/ benzoldiazoniumkloriddal vörösszínű trifenilformazánt ill. Rutenberg és munkatársai /11/ eredeti eljárásának módosításával tetrazolált o-dianizidinnel a megfelelő feketés-kék diformazánt állítottuk elő. Mindkét esetben ólom-tetraacetáttal oxidáltuk a formazánt tetrazoliumsókká. A reakciókat az alábbi egyenletek szemléltetik:





E munkában a szokásos elnevezések közül a Cheronis és Stein /6/ által javasolt rendszert alkalmaztuk, tetrazoliumké esetében.

### K i s é r l e t i r é s z

Benzoesav-[1- $^{14}\text{C}$ ]-t a szokásos módon /12/ állítottuk elő 5 mM mennyiségben.

Benzaldehid-[karbonil- $^{14}\text{C}$ ]. 0,6 g benzoeshav-[1- $^{14}\text{C}$ ]-t (kb. 7 mc) 30 ml-es körte-alaku lombikban feloldottunk 5 ml éterben és feleslegben lévő diazometán éteres oldatát adtuk hozzá. Egy órai állás után az éteres diazometánt ledesztilláltuk, kevés friss éter hozzáadásával és desztillálásával a diazometán-nyomokat is kiűztük. Hozzáadtunk 1 ml 85 %-os hidrazinhidráatot és 2 órán át mikrolánggal enyhén forraltuk visszacsépegés közben. A kezdetben zavaros elegy 10-15' elteltével kitisztult és 2 órai forralás után lehűlve teljesen bedermedt. A feleslegben lévő hidrazinhidráatot vákuumban vízfürdővel ledesztilláltuk és a benzhidrazidot 10 Hgmm-en 90-95°-os vízfürdővel 1 órán át szárítottuk. A száraz benzhidrazidot 5 ml piridinben feloldottuk és keverés és külső jégűtés közben hozzacsépegtettük 0,6 g frissen desztillált benzolszulfoklorid 2 ml piridines oldatát és szobahőmérsékleten 2 órán át kevertük. Az elegyet jeges sósavra öntve, azonnal halványsárga kristályok váltak ki, melyeket 1/2 órai állás után üvegszűrőn szűrtünk és 90 C°-on szárítottunk. A kapott N'-benzolszulfonil-benzhidrazidot további feldolgozáshoz kristályosítani nem kell.

Termelés: 1,2-1,25 g (88-92 %).

1,25 g benzolszulfonil-benzhidrazidot 100 ml etilén-glikolban oldottunk és elhelyeztük egy vastag furatu csépegtetőtölcsérrel, hőmérővel és golyóshűtővel felszerelt 500 ml-es 3-nyaku gömblombikban. 160 C°-ra melegítettük és 4 g vízmentes szódát a tölcséren át hirtelen beadva 75 mp-ig hőbontottuk. A reakciót 100 ml melegvíz beeresztésével állítottuk le. Kihűlés után 5 x 20 ml éterrel extraháltuk. A második extrakció után 0,5 g inaktív benzaldehidet adtunk az elegyhez. Az éteres részeket egyesítve vízzel egyszer mostuk, majd  $\text{CaCl}_2$ -dal szárítottuk. Az étert elpárologtatva enyhén sárga olaj maradt vissza. Termelés: 0,84 g (71,1 %).

A szokásos módon fenilhidrazonná alakítva termelés: 1,2 g (77,5 %), op.: 155,5 C° (irod.: 155-6 C°). Aktivitása: 0,55 mc/mMól.



[3-<sup>14</sup>C]-1,3,5-trifenilformazán előállítása

0,5 g jelzett benzaldehyd-fenilhidrazont 5 ml piridinben oldottunk, majd 0,25 g anilinból és 0,2 g NaNO<sub>2</sub>-ből készült diazotáló oldattal -15 C°-on kapcsolunk. 30 perces állás után üvegszűrőn szűrtük és bő vízzel mostuk, szárítottuk. Termelés: 0,65 g (85 %); op.: 172 C° (irod.: 173,5 C°).

[5-<sup>14</sup>C]-2,3,5-trifenil-(2H) tetrazoliumklorid előállítása

Kuhn és Jerchel /1/ módszerét kis mennyiségekre alkalmaztuk.

0,65 g jelzett trifenilformazánt 5 ml száraz kloroformban oldottunk és hozzáadtuk 2,4 g ólomtetraacetát 4 ml kloroformos oldatát. Éjszakán át jégszekrényben állni hagytuk, majd a kloroformot vákuumban ledesztilláltuk. A maradékot 3 x 10 ml forró vízben felvettük és cc. HCl-el a PbCl<sub>2</sub>-t lecsaptuk, kihülés után szűrtük. A szűrletet vákuumban szárazra pároltuk, absz. metanollal felvettük, szűrtük, és a szűrletet 5 ml-re koncentráltuk. Zavarodásig absz. étert adtunk az oldathoz, jégszekrényben a TTC másnapra kikristályosodott.

Termelés: 350 mg (48,5 %), op.: 245 C° (irod.: 243 C°).

Az anyalugból további 50-100 mg nyers TTC nyerhető ki (55-69,5 %).

[3,3'-di-<sup>14</sup>C]-2,2',5,5'-tetrafenil-3,3'-(3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil)-diformazán előállítása

0,52 g jelzett benzaldehyd-fenilhidrazont 4 ml piridinben oldottunk és -15 C°-on kis részletekben hozzáadtunk 2,28 g "Brentamine Fast Blue B" sót. 30 percig állni hagytuk, 4 ml 50 %-os alkoholt adtunk hozzá és szűrtük. A leszűrt kristályokat először forró, majd bő hideg vízzel piridinmentesre mostuk.

Termelés: 0,85 g (97,5 %); op.: 204,5 C° (irod.: 204-206 C°).



[5,5'-di-<sup>14</sup>C]-2,2',5,5'-tetrafenil-3,3'(3,3' dimetoxi-4,4'-difenil)  
ditetrazoliumklorid (tetrazoliumkék) előállítása

Az előzőekben kapott 0,85 g diformazánt 5 ml száraz kloroformban oldottuk és hozzáadtuk 2,25 g ólomtetraacetát 5 ml kloroformos oldatát. Jég-szekrényben éjszakán át állni hagytuk, majd a kloroformot vákuumban ledesztilláltuk. A maradékot 5 x 10 ml forró vízzel felvettük és a forró vizes oldatot cc. HCl-el savanyítottuk. Savanyításra tömörödő kristályos csapadék válik ki. Lehűlés után szűrtük és szárítottuk. A száraz maradékot absz. metanolban oldottuk, az oldhatatlan PbCl<sub>2</sub>-től szűrtük. A metanolt ledesztillálva tiszta tetrazoliumkék marad vissza. Termelés: 0,45 g (48 %); op.: 246 C° (irod.: 247-8 C°).

A végtermék moláris aktivitása azonosnak adódott a benzaldehidfenilhidrazon moláris aktivitásával. Az aktivitásmérést CO<sub>2</sub>-metilál töltésű gáz-számlálóval végeztük.

Köszönetemet fejezem ki Beke István vegyésztechnikusnak a kísérleti munkában nyújtott fáradhatatlan és lelkiismeretes segítségéért.

Összefoglalás

<sup>14</sup>C-vel jelzett TTC-t és tetrazoliumkéket állítottunk elő. A szokásos előállítási módszereket az aktiv anyagokkal végzett munka követelményeinek megfelelően módosítottuk.

I r o d a l o m

1. Kuhn R., Jerchel D. Ber. 74, 941, 949 /1941/
2. Lakon G., Ber.deut.botan.Ges. 57, 191 /1939/
3. Lakon G., Ber.deut.botan.Ges. 60, 299, 434 /1942/
4. Mattson A.M., Jensen C.O., Anal.Chem. 22, 182 /1950/
5. Wallenfells K., Naturwiss. 37, 491 /1950/
6. Cheronis N.D., Stein H., J.Chem.Educ. 33, 120 /1956/
7. Seligman A.M., Gofstein R., Rutenberg A.M. Cancer Research 9, 366 /1949/
8. Márton J., Gosztanyi T., Weisz P., KKKI Közleményei, 3, 125 /1959/
9. Geismann UCRL-1233; Houben Weyl: Allg.Chem.Meth. 1955. 666 old.
10. Pechmann H.von, Ber. 27, 320 /1894/
11. Rutenberg A.M., Gofstein R., Seligman A.M. Cancer Research 10, 113/1950/
12. Calvin M. Isotopic Carbon, 1949. 172.old.

Érkezett 1959. augusztus 5.







CORTICOSZTEROIDOK PAPIRKROMATOGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSA  
 $^{14}\text{C}$ -VEL JELZETT TETRAZOLIUMSÓK FELHASZNÁLÁSÁVAL

Márton József, Gosztonyi Tamás<sup>†</sup> és Weisz Pál dr.<sup>††</sup>

Az aldoszteron és a többi corticoszteroid meghatározására biokémiai és kémiai módszerek ismeretesek. A biológiai módszerek mellékvese-irtott patkányok vizelete  $^{24}\text{Na}/^{42}\text{K}$ -hányadosának /1/ vagy a lángfotométerrel mért  $\text{Na}/\text{K}$ -hányadosnak /2/ a meghatározásán alapulnak. A kémiai módszerek általában a papirkromatográfiásan izolált hormon 2,4-dinitrofenilhidrazinos /3/ vagy tetrazoliumkékes /4/ színreakcióján és fotometráálásán, esetleg a nehézkes és kevésbé megbízható, ún. "szóda-fluoreszcens" eljárásán /4/ alapulnak. Ujabban mint legérzékenyebb módszert a  $^3\text{H}$  és  $^{14}\text{C}$  izotópokkal jelzett hormonok felhasználásával végzett izotop-higitásos meghatározást /5/, vagy  $^3\text{H}$  és  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett ecetsavanhidriddel végzett acetilezést, ezt követő kromatográfiát és aktivitásmérést /6/ említi az irodalom. Az előzőek alsó érzékenységi határa 0,2–0,5 gamma szteroid, az aktivitásmérésen alapuló módszerekkel azonban állítólag 0,01 gamma szteroidot is rutinszerűen meg lehet határozni.

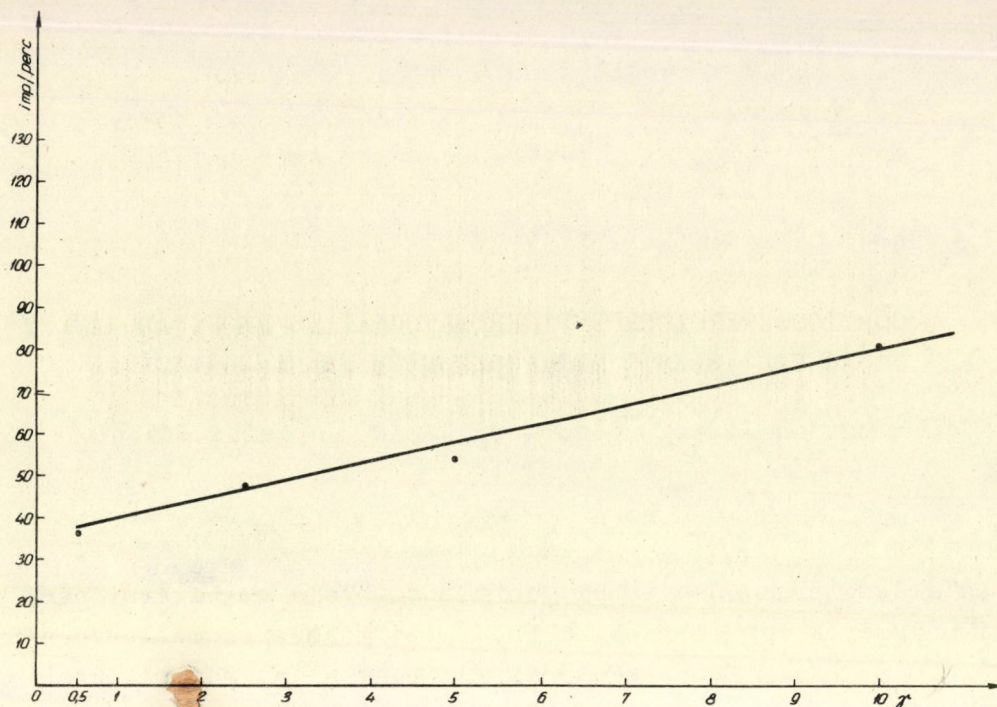
A corticoidok nagy fiziológiás jelentősége miatt diagnosztikai és kutatási szempontból is alapvető fontosságú a századgamma mennyiségek meghatározását lehetővé tevő módszerek kidolgozása. E téren különösen a radiokémiai módszerek kerültek előtérbe. Az eddig ismert módszerek azonban az egyes szteroid-féleségek jelzett formában történő külön elkészítését vagy a kromatográfia előtti acetilezési és az ezt követő elválasztást teszi szükségessé, ami alkalmazhatóságukat nagyban megnehezíti.

Laboratóriumunkban olyan új radiokémiai meghatározási módszert dolgoztunk ki, mely egyaránt alkalmas valamennyi corticoid külön-külön meghatározására, századgamma nagyságrendben, nem igényli a lehetséges szteroidok jelzett formában történő elkészítését és a meghatározás a szokásos kromatográfias izolálás után történik. A módszer alkalmas össz.-szteroid mennyiség meghatározására is.

<sup>†</sup> Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Technológiai Intézete

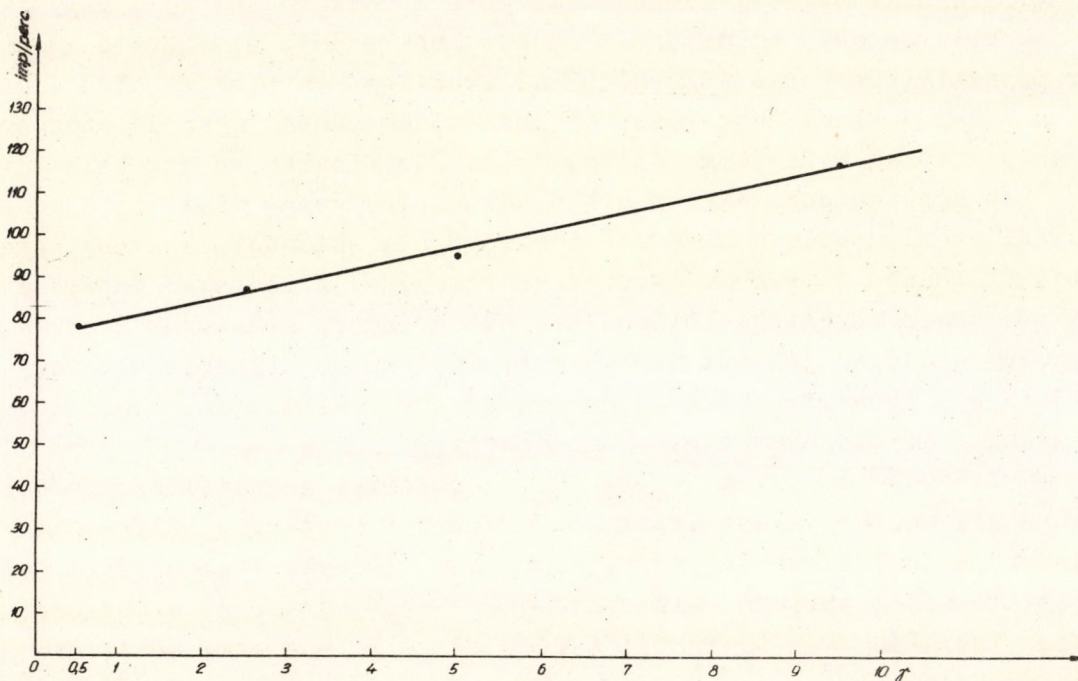
<sup>††</sup> Budapesti Orvostudományi Egyetem, Kórélettani Intézete





1.ábra

Cortisol meghatározása BT-vel; aktivitásmérés végablakos GM-csővel

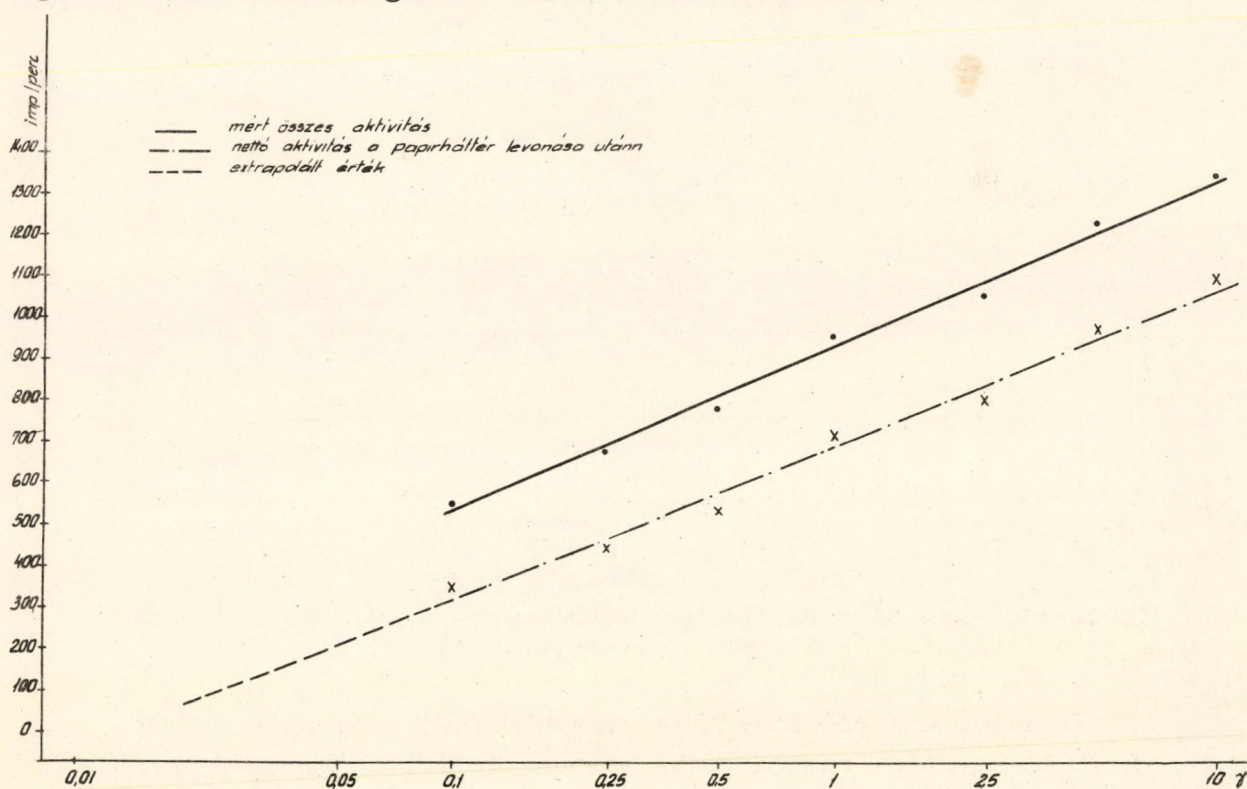


2.ábra

Cortison meghatározása TTC-vel; aktivitásmérés végablakos GM-csővel



A meghatározáshoz  $^{14}\text{C}$ -vel jelzett tetrazoliumsókat használunk. A szteroidok kromatográfiás izolálása után a papírt a szokásos koncentrációjú de jelzett tetrazoliumsót (BT, TTC) tartalmazó oldaton áthuzva történik az előhívás. Az előhívás ideje különböző lehet, vizsgálatainkban célszerűen 1 perc előhívási időt alkalmaztunk. Ezután áramló vízben 2 órán át mosva eltávolítjuk a papírról a jelzett tetrazoliumsót és a kromatogramot szobahőn szárítjuk. Száradás után a látható foltok, vagy az összehasonlításként futtatott kromatogramok alapján kivágjuk a sztereoidtartalmu részt, és 7:3 arányu etilacetát-metanol eleggyel eluáljuk a papírt. Az eluálás után az oldószereket csökkentett nyomáson  $\text{CO}_2$ -atmoszférában ledesztilláljuk és a száraz maradékból absz. éterrel extraháljuk a jelzett formazánt. Az éteres oldatot Pasteur-pipetta segítségével kis alumíniumtálkába visszük és az éter elgőzölögtetése után közvetlenül mérjük aktivitását. Az 1. ábrán BT-vel, a 2. ábrán TTC-vel kapott eredmények láthatók. Az aktivitásmérést  $2 \text{ mg/cm}^2$ -es végablakos GM-csővel végeztük standard elrendezésben.



3. ábra

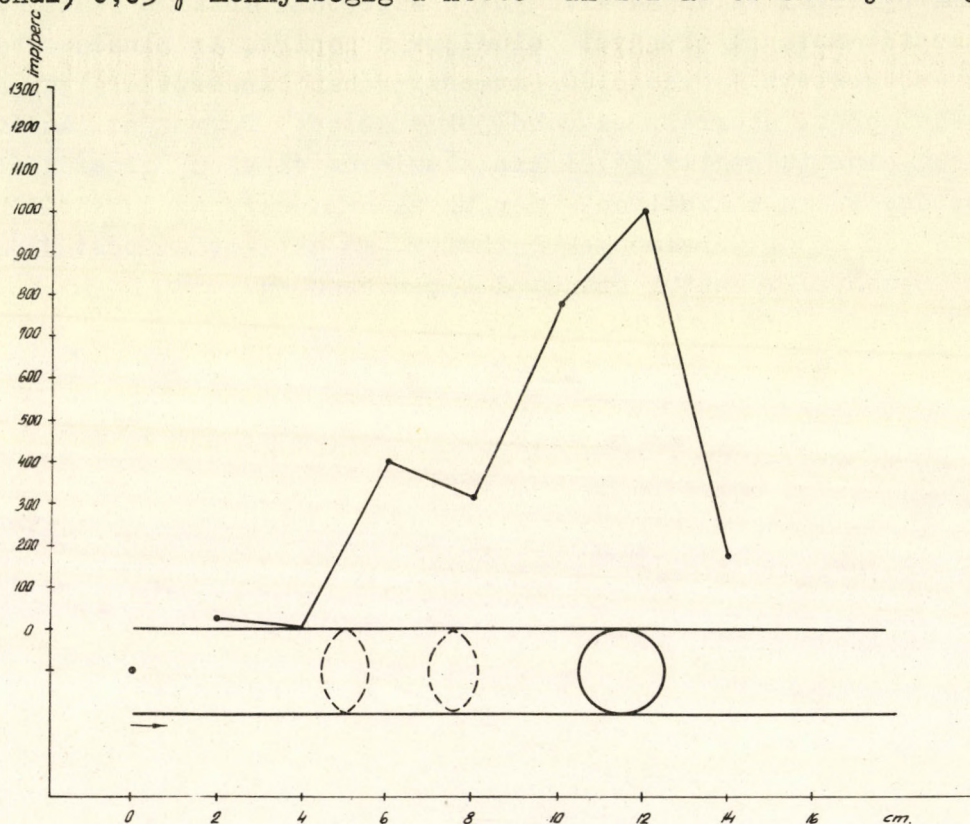
Cortisol meghatározása BT-vel; aktivitásmérés átáramoltatásos számlálósóval  
mért összes aktivitás  
netto aktivitás a papírháttér levonása után

$2 \text{ mg/cm}^2$ -es végablakos GM-cső és  $2 \text{ mc/g}$  specifikus aktivitásu tetrazoliumsó alkalmazása esetén, mint a diagrammból látható, kb.  $0,5 \gamma$  a mérhető szteroidmennyiség alsó határa. A mérési pontokat cortisol-cortison-corticosteron felcseppentése és futtatása után cortisollal (1. ábra) és cortisonnal (2. ábra) határoztuk meg. Az ábrákból látható, hogy a TTC és tetra-



zoliumpék egyformán alkalmazható, de a számlálócső érzéketlensége viszonylag nagy mérési hibát okoz.

A módszer érzékenységeinek növelésére hasonló méréseket végeztünk argon-bután töltésű átáramoltatásos számlálócsővel. A mintegy 10-szer nagyobb számlálási hatásfokkal működő számlálócső alkalmazásával a mérések alsó határát 0,05  $\gamma$ -ra sikerült leszállítani. A 0,1  $\gamma$  alsó értékig felvett kalibrációs görbét (3. ábra) kisebb szteroid mennyiségek felé extrapolálva (szaggatott vonal) 0,05  $\gamma$  mennyiségig a netto aktivitás értékek jól megegyeztek.



4. ábra

Szteroid meghatározás patkány mellékvese-vénás vérből BT-vel; aktivitásmérés átáramoltatásos számlálócsővel

Biológiai minta előhívását és kiértékelését mutatja a 4. ábra.

A felcseppentési pontnál több esetben is feltűnően nagy (12,000 imp/perc) aktivitást mértünk, ami arra mutat, hogy a vérből eredő mintában a tetrazoliumsót erősen megkötő anyag található, mely azonban a formazán-reakciót nem adja. Jól látható a szaggatott vonallal jelzett és az  $R_f$  érték alapján bejelölt cortisol és cortison közötti kis maximum, mely minden bizonnyal - az ott helyetfoglaló aldosteront jelzi. A mérési pontok meghatározása - radiopapirkromatográf hiányában - úgy történt, hogy a kromatogramot a felcseppentési ponttól mérve 2 cm-es darabokra vágtuk és az aktivitásukat azok eluálása után mértük.

Vizsgálataink alapján lehetőség kínálkozik az egyes izolált szteroidok közvetlen in vitro meghatározására, alkoholos közegben tetrametilammo-



niúmhidroxiid jelenlétében standard tetrazoliúmsó oldattal 15-30 perces reakció után - a fentihez hasonlóan - bepárlással és éteres extrakcióval. Ez esetben problémát okoz a feleslegben lévő tetrazoliúmsóból eredő nem kívánt aktivitás kiküszöbölése, különösen a biológiai eredetű minták esetén. A tetrazoliúmsó törzsoldat mennyiségének megfelelő megválasztása és a tetrazoliúmsó előzetes eltávolítása vizes extrakcióval kedvező eredményt adott. Igen kis ( $0,1 \mu$ -nál kisebb) mennyiségű szteroid meghatározására a módszer további finomítása folyamatban van.

E módszerrel lehetőség nyílik a kromatográfiás izolálás után etil-acetát-metanol-eleggyel extrahált szteroid meghatározására is, ami sok esetben sokkal előnyösebb és egyszerűbb, különösen a radiokémiai módszer szempontjából.

Nagy segítséget jelentene megfelelő radiopapírkromatográf felhasználása kromatogramok kiértékelésére. Ezt a megoldást a szükséges műszer hiányában eddig kényszermegoldásokkal helyettesítettük.

Végül utolsó lehetőségként az autoradiográfiás kiértékelési lehetőséget is megvizsgáltuk, azonban alkalmazhatóságának nagy hátránya, hogy hosszú előhívási idő szükséges, mely Agfa-röntgen-film és a felhasznált nem túl nagy specifikus aktivitású tetrazoliúmsó esetén meghaladja a 15-20 napot. Speciális  $\beta$ -érzékeny emulzió alkalmazása elősegítheti az autoradiográfia alkalmazását, esetleg denzitométeres kiértékeléssel.

A módszer további finomítása kiterjed megfelelőbb elválasztást biztosító kromatográfiás tisztításra, nagyobb számlálási hatásfokot biztosító mérés technikai eljárások (gázfázisú és folyadékfázisú szcintillációs aktivitásmérés), valamint könnyebb és érzékenyebb aktivitásmérést lehetővé tevő  $^{131}\text{J}$ -vel szubsztituált, esetleg  $^3\text{H}$ -val jelzett tetrazoliúmsók alkalmazására. Reméljük, hogy ezen módosításokkal a módszer alsó érzékenységi határa leszállítható és sikerül  $0,01 \mu$  szteroidot megbízhatóan meghatározni és  $0,005 \mu$  szteroidot kimutatni.

E módszer segítségével megkezdtuk egyéb redukáló vegyületek - elsősorban cukrok - mikro-meghatározásának kidolgozását.



I r o d a l o m

1. Simpson S.A., Tait J.F.: J.Endocrinology 50, 150 /1952/
2. Mattox V.R., Mason H.L., Albert A.: Proc.Stoff.Meet. Mayo Clin. 28, 569  
/1953/
3. Moolenaar A., Int.Symp.Aldosterone Churchill, London, 1958. 1.
4. Neher R., Wettstein A., J.Clin.Invest. 35, 800 /1956/
5. Kliman B., Peterson R.: Feder.Proc. 1958.1007.
6. Davis J.O., Kliman B. Yankopoulos N.A. Peterson R.E., Cooper A.,  
J.Clin.Invest. 37, 1783-90 /1958/

Érkezett 1959. augusztus 5.



## $^{14}\text{CO}_2$ AKTIVITÁSÁNAK MÉRÉSE GM-TARTOMÁNYBAN, BELSŐ TÖLTÉSŰ CSŐVEL

Noszkó H. László és Márton József

Az irodalomban számos típusát találhatjuk a  $^{14}\text{CO}_2$  mérésére alkalmas gázszámlálóknak. Nem célunk, hogy kritikai vizsgálat tárgyává tegyük a különböző típusokat, valamint a számos egyéb mérési módszert, mely a  $^{14}\text{C}$  lágy  $\beta$ -sugárzásának mérésére alkalmas.

Közleményünk kizárólagos célja, hogy bemutassuk azt a gázszámláló készüléket, mellyel osztályunk a különböző jelzett szerves preparátumok aktivitásait mérte. A készülék közel két éve működik, segítségével több száz mérést végeztünk el.

### A készülék részeinek, valamint működésének ismertetése

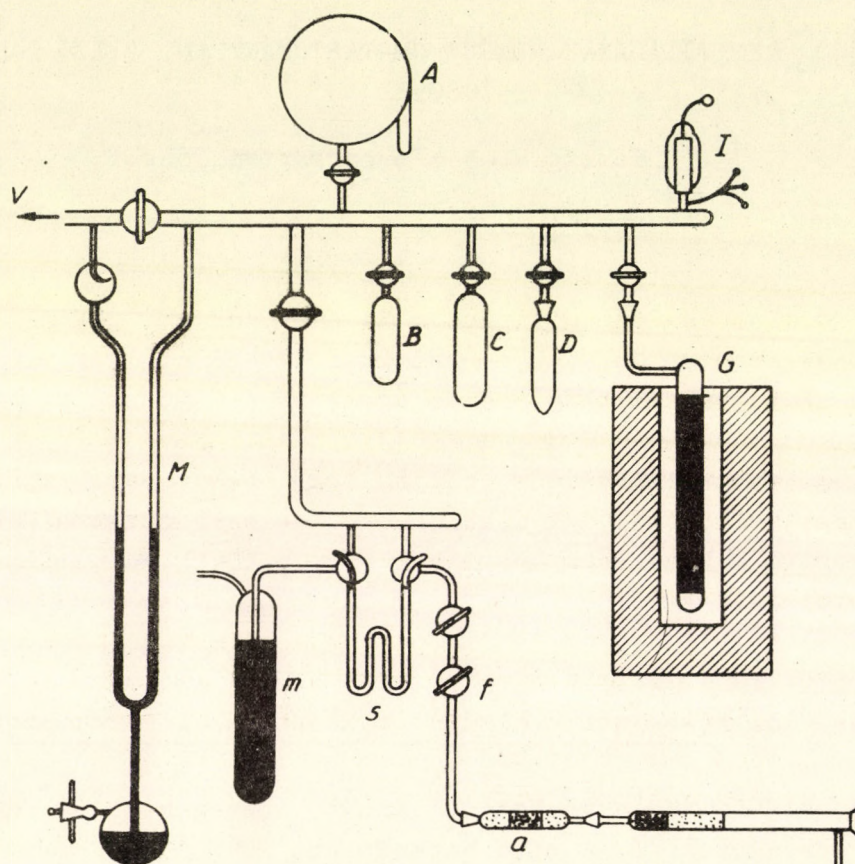
A készülék (lásd a vázlatos 1. ábrát) lényegében két főrészből oszlik: 1. az égető berendezés, 2. a mérő berendezés.

Az égető berendezés csak annyiban különbözik az elementár-analizisben használt CH-égetőtől, hogy itt csak a fejlődött vizet kötjük meg, abszorpciós csőben (a), a képződött  $\text{CO}_2$ -t pedig cseppfolyós levegővel kifagyasztjuk egy spirálalaku csapdában (s). Az égetés oxigén-áramban történik. Avégből, hogy elkerüljük az oxigén kifagyását, a csapdát 250 mm-re leszívattuk. Az adott nyomás beállítására ill. tartására szolgál a csapda egyik végén a 250 mm-t biztosító manosztát (m), a másik végén pedig egy fojtórendszer (f), amin keresztül a kifagyasztó csapda az égetőhöz csatlakozik. A kifagyasztó csapda két csappal van összekötve a mérőberendezéssel.

A mérőberendezés lényegében egy fekvő U-alaku csőből áll, melyhez az egyes elemek csatlakoznak. A nagy vákuumot ( $10^{-5}$  Hg mm) szolgáltató rendszerrel (V) és a mérőberendezéssel van közvetlen kapcsolatban a gázok hemérésére szolgáló manométer (M), mely szívócsonkkal és levegőző csonkkal felszerelt higanyos körtével van ellátva, a manométer higanyszintjének jelre



való beállítása véget. A mérőberendezés további részei: az inaktív  $\text{CO}_2$  tárolására szolgáló gömb (A), az aktív  $\text{CO}_2$  tartály (B), a keverőedény (C), a kioltógőzt szolgáltató szerves folyadék tartálya (D), ionizációs manométer (I), valamint az ólomtoronnyal árnyékolt GM-cső (G). Az általunk használt csőnek wolfrám-anódja és grafit-katódjája van. Maga a grafit-katód nem különösebben előnyös, azonban a grafitkatódos csövek elkészítése jóval egyszerűbb, mint az egyéb katóddal készült csöveké.



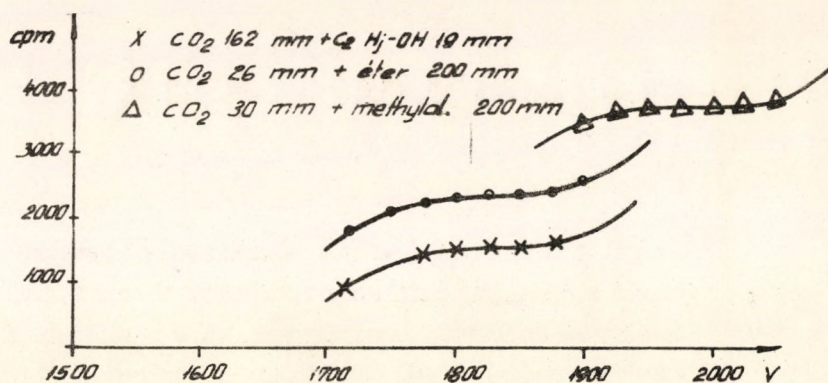
1. ábra

A mérési módszer hátránya, hogy nem szolgáltat elementár analízis értékeket. Tehát csak olyan szerves anyagok aktivitásának mérésére alkalmas, melyeket már előzőleg fizikai állandók mérésével azonosítottunk. Előnye viszont, hogy nem szükséges a hosszabb időt igénybevevő pontos bemérést mikromérleggel. Sőt az esetek többségében egyáltalán nem szükséges az égetendő preparátumot bemérni, elegendő, ha spatula-hegynyi 5-10 mg-nak megfelelő anyagot helyezünk a platina-csőnekbe, mert a mérés elvégzéséhez csak a mérendő anyagból égetett  $\text{CO}_2$  mintára van szükség. Miután a mérendő preparátumból kb. 5-10 mg-ot elhelyeztünk a platina-csőnekbe, megindítjuk 12 ml/perc áramlási sebességgel az oxigént. Ezzel egyidőben elkezdjük szivattyúzni a manostáton keresztül az égető rendszert. A preparátum égetése az elementár CH-égetés mintájára történik, a fentebb vázolt kivételekkel. Az égetés megtörténte után a



kifagyasztó csapdát a csatlakoztató csapok segítségével rákapcsoljuk a vákuum-rendszerre, a maradék oxigént leszívjuk, majd az égetésben keletkezett  $\text{CO}_2$  gázt átfagyasztjuk az aktív  $\text{CO}_2$  tárolására szolgáló edénybe, cseppfolyós levegő segítségével. Ezután újra leszívjuk a készüléket, majd a kifagyasztó csapda csatlakozó csapjait újra égető-állásba állítjuk át. Ezután következhet a méréshez

szükséges gáz-gőz elegy összeállítása, a cső optimális működéséhez szükséges  $\text{CO}_2$  és kioltógőz arányának, ill. össznyomásának megfelelően. Jelenleg  $\text{CO}_2$ /metilál - eleggyel dolgozunk. Megemlítjük, hogy több kioltógőzt és gázt próbáltunk ki a legkülönbözőbb arányokban. Kipróbáltuk



2. ábra

a szénhidrogén sorból a pentánt, hexánt, az alkohol-sorból a metanolt, etanolt, továbbá étereket és észtereket. Lényegében mind megfelelt a célnak, csupán kényelmi szempontok vezettek bennünket, mikor a metilált választottuk. A különböző kioltó gőzökkel felvett karakterisztika-görbék közül néhányat a 2. ábrán láthatunk.

Jelenleg 30 Hgmm  $\text{CO}_2$ -t és 200 Hgmm metilált mérünk be a csapokkal határolt részbe a következő módon: Először beengedünk bizonyos mennyiségű aktív  $\text{CO}_2$ -t, majd a manométer mérőtéren belüli higany meniszkuszát jelre állítjuk és a nyomást katetométerrel leolvassuk. A bemért aktív  $\text{CO}_2$ -t átfagyasztjuk a keverő edénybe. Ezután bemérünk annyi inaktív  $\text{CO}_2$ -t, - amennyiben ez szükséges - hogy az aktív és az inaktív  $\text{CO}_2$  össznyomása 30 mm-t tegyen ki. Az inaktív  $\text{CO}_2$ -t is átfagyasztjuk a keverő edénybe. Végül bemérünk 200 mm metilált, melyet szintén a keverő edényben fagyasztunk ki. Ezután megmelegítjük a keverőedényt, hogy a benne lévő gázok összekeveredjenek. Ezzel összeállítottuk a méréshez szükséges optimális elegyet. Az inaktív  $\text{CO}_2$  és metilál beméréséhez nincs szükség katetométeres leolvasásra, ugyanis néhány mm differencia a gázelegy összetételében, ill. az össznyomásban nem befolyásolja a cső működését. Ezek után kinyitjuk a GM-cső és a keverő edény csapját, majd a manométer higanyos körtéje segítségével ismét jelre állítjuk a meniszkuszt. A manométer higanyszintjének jelre állítása azért szükséges, mert a mérőtérfogat állandóként szerepel az aktivitás számításában. Végül a számlálóberendezés segítségével megmérjük a bemért  $\text{CO}_2$  által időegységre adott beütés-számot.



### Aktivitás számítása a mért impulzus értékekből

Ismeretes a csapokkal határolt mérőtérfogat aránya a keverő edénnyel és a GM-csővel megnövekedett mérőtérfogathoz. Ez az arány adott készülékre állandó, meghatározása nyomásméréssel történik.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} = K$$

Ezzel a konstanssal megszorozva a bemért  $\text{CO}_2$ -nyomás értékét, megkapjuk a csőben a  $\text{CO}_2$  parciális nyomását. Ezen tényleges nyomás egy mm-ére számított impulzus-számból számítjuk ki az aktivitás értékét. Az aktivitás-mérést a gázok bemérésénél uralkodó hőmérsékleten kell végezni, valamint az ehhez a hőmérséklethez tartozó  $\text{CO}_2$  millimól térfogattal kell az aktivitást számítani.

Az aktivitás értékét a következő formulával számítjuk:

$$\frac{i \cdot v_{\text{MM}} \cdot n}{60 \cdot v_K \cdot 37} = \text{aktivitás m } \mu\text{C/mm}$$

ahol  $i$  a csőben lévő  $\text{CO}_2$  1 milliméterére számított beütések száma percenként,

$v_{\text{MM}}$  a  $\text{CO}_2$  millimól térfogata a mérés hőmérsékletén,

$n$  a molekulában lévő szénatomok száma

60 átszámítási faktor percről másodpercre

$v_K$  a cső hasznos térfogatában lévő 1 mm nyomású gáz térfogata 760 mm-en

37 átszámítási faktor impulzus-számból m C-re.

A cső hasznos térfogatát is ezzel a formulával számoltuk ki standard anyag égetéséből adódó értékkel, csak akkor aktivitás értékből számoltunk vissza a cső térfogatára. A formulából világosan kitűnik, hogy a szerves anyag moláris aktivitását kellőképpen jellemzi, állandó hőmérsékleten az  $i \cdot n$  szorzat, amelynek megadása az abszolút aktivitás megadása helyett szerényebb, de összehasonlítható adatként éppen úgy megfelel, figyelembevéve azt, hogy abszolút standard anyag beszerzése szinte lehetetlen.



Összefoglalás

$^{14}\text{C}$ -vel jelzett szerves preparátumok aktivitásának mérésére könnyen kezelhető, GM-tartományban működő gázszámláló készüléket építettünk, mely a közel két éves használat alatt ugy egyedi, mint sorozat-mérések végzésére alkalmasnak bizonyult.

Érkezett 1959.augusztus 5.





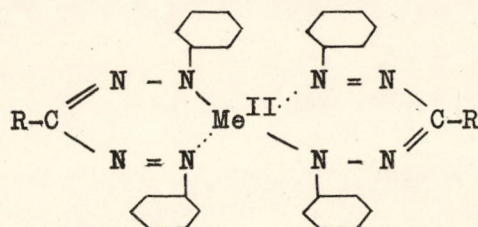


## FORMAZÁNKELÁTOK NEHÉZFÉMKOMPLEXEIRŐL

Mester László és Meisel Tiborné

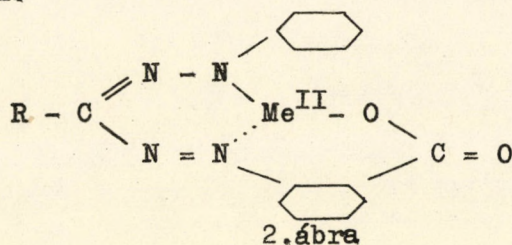
Régebbi vizsgálatok során előállítottuk cukorszármazékok formazánja-  
it /1,2/. A formazánvegyületek aktív kelát-hidrogénatomot tartalmaznak és  
különösen hajlamosak fémsókkal komplexeket képezni. Cukorformazánok fémkomp-  
lexei azonban még nem voltak ismereteseek az irodalomban.

A formazán-fémkomplexek szerkezetét Hunter és Robert /3/, Wizinger  
és Bine /4/, Jerchel és Fischer /5/, valamint Seyhen /6,7/ behatóan tanulmá-  
nyozták. Az idézett szerzők munkáiból kitűnik, hogy egyszerű formazánok ese-  
tében ezek a komplex vegyületek általában két mól formazánból és egy mól  
fémsóból képződnek (1.ábra).



1.ábra

Szubsztituált formazánok esetén, ha a vegyület hidroxil- vagy karb-  
oxil-csoportot tartalmaz, akkor ezek a funkciós csoportok is résztvesznek a  
komplexxépzésben és egy molekula szubsztituált formazán egy molekula fémsó  
fémjét képes komplexként megkötni (2.ábra), pl.diazotált antranilsavval tör-  
ténő kapcsolat esetén.



2.ábra



A formazánkelátok fémkomplexeinek szerkezetvizsgálatára d-galakto-difenilformazánt és ennek pentaacetátját használtuk ujtipusu modellvegyületként. Vegyületeinken igazoltuk a komplexképzés ezen elvét. Munkánk során tanulmányoztuk modellvegyületeink réz-, kobalt- és uranilkomplexeinek előállítási és kémiai sajátságait, valamint a komplexek szerkezetét.

Acetilezett d-galakto-difenilformazán esetében két molekula formazán egy molekula fémsóval képez komplexet. Szubsztituált formazánvegyületünket az általános előállítási reakció szerint diazotált antranilsavval történő kapcsolással állítottuk elő. Ez esetben a karboxilcsoportot tartalmazó modellvegyület képes volt egy mól fémacetát fémjének megkötésére. Hidroxil-tartalmu modellvegyületünk, a szabad d-galakto-difenilformazán, ismét önmagában képes egy molekula uranil- vagy más fémacetáttal komplexet képezni, bizonyítva, hogy a szabad hidroxil-csoport is képes részt venni a komplexképzésben.

A komplexképzést alkoholos közegben heterogén fázisban a visszacsepegés hőmérsékletén végeztük. Az optimális körülményeket keresve az idő függvényében vizsgáltuk a maximális kitermelést. Eredményeinkből kitűnik, hogy a visszacsepegés hőmérsékletén 15 perces forralás szolgáltatja a legjobb eredményeket.

Az analízis-értékeket, továbbá az optimális kitermelésre vonatkozó adatokat a kísérleti részben táblázatban foglaltuk össze.



## K i s é r l e t i r é s z

## 1. táblázat

Cukor-formazán-fémkomplexek analízis értékei

Komplex	formazán- arány a komplexek- ben	urán	nitro- gén	kobalt	nitro- gén	réz	nitro- gén
d-galakto- difenil- formazán komplex	1 : 1	számi- tott: 37,7 talált: 37,72	számi- tott: 8,70 talált: 8,18	számi- tott: 12,70 talált: 12,94	számi- tott: 12,24 talált: 11,87	számi- tott: 13,54 talált: 12,98	számi- tott: 11,94 talált: 11,67
d-galakto- difenil- formazán- pentaacetát komplex	2 : 1	számi- tott: 13,17 talált: 12,14	számi- tott: 7,79 talált: 7,97	számi- tott: 4,68 talált: 4,29	számi- tott: 8,98 talált: 9,18	számi- tott: 4,98 talált: 4,87	számi- tott: 8,86 talált: 8,60
Karboxile- zett d-ga- lakto-di- fenil-for- mazán komplex	1 : 1	számi- tott: 34,69 talált: 34,02	számi- tott: 8,16 talált: 7,77	számi- tott: 11,61 talált: 11,53	számi- tott: 11,04 talált: 10,53	számi- tott: 12,40 talált: 11,93	számi- tott: 11,16 talált: 11,02
Karboxile- zett d-ga- lakto-di- fenil-for- mazán-pen- taacetát komplex	1 : 1	számi- tott: 26,46 talált: 27,01	számi- tott: 6,39 talált: 6,24	számi- tott: 8,21 talált: 8,91	számi- tott: 7,68 talált: 7,22	számi- tott: 8,79 talált: 8,62	számi- tott: 7,25 talált: 7,46



Cukor-formazán-fémkomplexek előállítási körülményeinek vizsgálata  
a reakcióidő függvényében

2. táblázat

Idő /perc/	D-galakto-finenil- formazán komplex, kitermelés %-ban			D-galakto-difenil- formazán-pentaace- tát, kitermelés %-ban			Karboxilezett d- galakto-difenil formazán-komplex, kitermelés %-ban			Karboxilezett d- galakto-difenil- formazán-pentaace- tát komplex, kitermelés %-ban		
	UO <sub>2</sub>	Cu	Co	UO <sub>2</sub>	Cu	Co	UO <sub>2</sub>	Cu	Co	UO <sub>2</sub>	Cu	Co
5	17,5	11,71	10,3	18	16,2	12,4	13,9	11,7	10,1	16,4	14,2	10,1
10	33,8	36,7	29,9	34,2	33,3	32,5	32,8	30,3	29,9	35,8	32,7	28,3
15	62	61,05	58,17	65,2	63,02	60,3	63,1	60	58,9	65,3	61,1	56,3
20	62,1	60,91	57,9	65,1	62,14	59,7	62,8	59,7	58,65	64,9	60,97	56,15
30	61,92	60,65	58,1	65,21	63	59,9	62,9	59,9	58,78	65,2	61,05	56,21
60	61,9	61,02	58,15	64,9	62,9	59,83	63	59,85	58,9	65,3	60,98	56,32
120	62,33	61	57,93	64,95	63	60,1	63,03	59,95	58,83	65,23	61	56,13
180	61,92	61,1	58	65	63,05	60	62,9	59,98	58,85	65,14	61,05	56,27



D-galaktóz-fenilhidrazont /8/, d-galakto-difenilformazánt /9/, d-galakto-difenil-formazán-pentaacetátot /10/ karboxilcsoporttal helyettesített d-galakto-difenil-formazánt /11/ és karboxilcsoporttal helyettesített d-galakto-difenil-formazán-pentaacetátot /11/ az irodalomból ismert módon állítottuk elő.

#### UO<sub>2</sub>-komplex általános előállítási módja

0,1 mól formazán-vegyületet feloldunk 15 ml alkoholban és hozzáadunk 0,1 mól uranilacetátot. Az elegyet vízfürdőn visszafolyó hűtő alatt forraljuk 15 percig. A kivált kristályokat leszűrjük, majd a szüredéket bepároljuk. Kitermelési értékeket az idő függvényében lásd a 2. táblázatban.

Az UO<sub>2</sub>-komplexek sötétpiros kristályos vegyületek. Vizben oldhatatlanok, nehezen oldódnak piridiben, alkoholban, éterben, toluolban, vízben, cc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ben melegítés közben feloldódnak.

#### Kobalt- és réz-komplexek általános előállítási módja

Teljesen megegyezik az UO<sub>2</sub>-komplex előállítási módjával, csupán anynyi az eltérés, hogy a vízfürdőn történő forralás után vákuumban kell bepárolni az anyagot, mert a kobalt- és rézkomplexek alkoholban jól oldódnak.

#### Összefoglalás

Előállítottunk d-galakto-difenilformazánt, szubsztituált d-galakto-difenilformazánt és ezek pentaacetátját. E vegyületekből alkoholos közegben uranil-, réz-, kobalt-acetáttal fémkomplexeket képeztünk. Vizsgáltuk ezen komplexek szerkezetét és a komplexképzés optimális körülményeit.



I r o d a l o m

1. L.Mester and A.Major, J.Am.Chem.Soc. 77, 4297 /1955/
2. L.Mester and A.Major, J.Am.Chem.Soc. 78, 1403 /1956/
3. L.Hunter and C.B.Roberts, J.Chem.Soc. 1941, 823.
4. R.Wizinger und V.Biro, Helv.Chim.Acta, 32, 901 /1949/
5. D.Jerchel und H.Fischer, Ann.Chem.Liebigs 563, 200 /1949/
6. M.Seyhen, Chem.Ber. 87, 396, 1124 /1954/
7. M.Seyhen, Chem.Ber. 88, 212, 1454 /1955/
8. E.Fischer, Ber. 80, 821 /1887/
9. G.Zemplén und L.Mester, Acta Chim. 2, 9 /1952/
10. G.Zemplén, L.Mester und A.Messmer, Acta Chim. 2, 25 /1952/
11. Zemplén G., Mester L., MTA. Kém.Tud.Oszt.Közl. 3, 7 /1953/

Érkezett 1959.április 29.



# Sugárhatáskémiai Osztály Közleményei

Vezető: Safarik Imre  
a kém.tud. kandidátusa

## VIZBEN OLDHATÓ STABILIS SZABAD GYÖK SZINTÉZISE

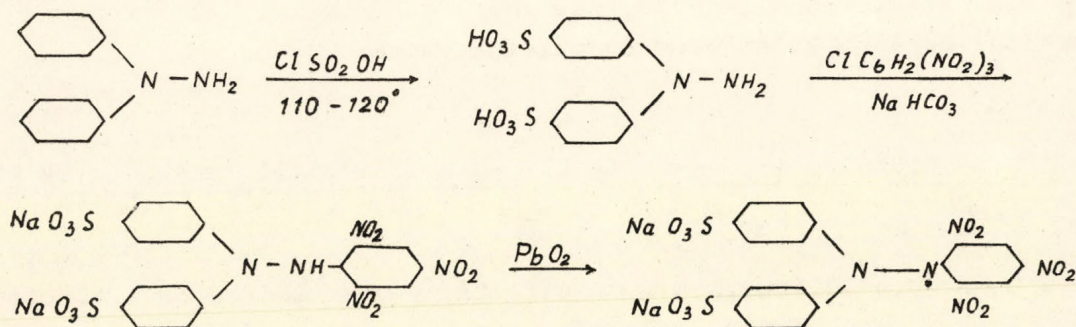
/Előzetes közlemény/

G.V.Putirszkája

Megoldottuk olyan vízben jól oldódó szabad gyök szintézisét, amely alkalmas arra, hogy "elfogja" vizes oldatokban ionizáló sugárzások hatására a víz radiolíziséből keletkező szabad gyököket. Szerves vegyületek sugárhatáskémiaiájában hasonló módon alkalmazzák a közismert  $\alpha, \alpha$ -difenil  $\beta$ -pikrilhidrazilt (DPPH). /1/

A DPPH molekulájába két szulfocsoportot bevive a szerzőnek sikerült az irodalomban eddig még le nem irt, vízben oldható p,p'-diszulfo  $\alpha, \alpha$ -difenil  $\beta$ -pikrilhidrazilt előállítania.

A szintézist az alábbi uton végeztük el:



### p,p'-Diszulfo $\alpha, \alpha$ -difenilhidrazin szintézise

Az irodalomban eddig még le nem irt p,p'-diszulfo  $\alpha, \alpha$ -difenilhidrazint aszimmetrikus difenilhidrazin klórszulfonsavval való közvetlen szulfonálásával állítottuk elő abszolút nitrobenzolban a difenilamin szulfonálásának analógiájára /2/.

A kiindulási aszimmetrikus difenilhidrazint V.V.Nyekraszov módszere szerint /3/ szintetizáltuk, a szintézis során kapott nitrozodifenilamint  $\text{LiAlH}_4$ -el redukáltuk /4/.

Aszimmetrikus difenilhidrazin sósavas sójából 10 gr-ot kis adagokban



6,1 ml klórszulfonsav 100 ml abszolút nitrobenzolos oldatához adagoltuk szobahőmérsékleten, erőteljes keverés közben. A reakció azonnal elkezdődik sósav intenzív fejlődése közben. Igen viszkózus zöldes anyag keletkezett. Ezután a keveréket lassan melegítettük 110–120 °C-ra és ezen a hőmérsékleten mintegy 20 percig kevertük, amikor is fekete darabos termék keletkezett. Lehűlés után leszűrtük, először tiszta nitrobenzollal, majd száraz benzollal mostuk, a nitrobenzol szagának eltűnéséig. A terméket  $\text{CaCl}_2$  fölött szárítottuk. Kitermelés: 15,8 gr, az elméletinek 98 %-a.

A diszulfó-terméket kristályos formában nátrium-, magnézium- és anilin-sói formájában különítettük el vízes alkoholos oldatból (az oldatot aktív szénnel derítettük).

#### Diszulfodifenilhidrazin anilin-sójának analizise:

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Op.: 224 °C. Mért: N: 10,6 %, C: 51,12 %, H: 5,45 %; kristály- $\text{H}_2\text{O}$ : 5,80%. Számított: N: 9,98 %, C: 51,00 %, H: 5,30 %, kristály- $\text{H}_2\text{O}$ : 6,36 %.

A további szintézisekhez a diszulfó-termék nátrium sóját használtuk.

#### p,p'-diszulfó $\alpha, \alpha$ -difenil $\beta$ -pikrilhidrazin szintézise

10 gr diszulfodifenilhidrazin nátrium sóját és 2,5 gr  $\text{NaHCO}_3$ -t 30 ml víz és 20 ml etanol elegyében oldottuk, ehhez keverés közben hozzáadtuk 6,5 gr pikrilklorid és 100 ml etanol forró oldatát. A keveréket forráspontig melegítve egy órán át forraltuk, amíg a Beilstein szerinti szerves klór-reakció negatív nem lett. Ezután a keveréket lehűtöttük, szűrtük, vákuum alatt bepároltuk koncentrált oldattá, amelyből a hidrazint kloroformmal csaptuk ki. Barnaszínű apró kristályos terméket kaptunk.

#### p,p'-diszulfó $\alpha, \alpha$ -difenil $\beta$ -pikrilhidrazil szabad gyök előállítása

5 gr p,p'-diszulfó  $\alpha, \alpha$ -difenil  $\beta$ -pikrilhidrazint oldottunk 100 ml etanol és víz 4:1 arányu elegyében és fél órán át ráztuk 20 gr  $\text{PbO}_2$ -al, majd az oldatot leszűrtük és vákuum alatt, vagy nitrogén-áramban bepároltuk a kristályosodás kezdetéig. 0,5 gr lemezes, majdnem fekete színű kristályokat kaptunk.

Analízis: N: 11,20 % (számított N: 11,0 %)

A p,p'-diszulfó  $\alpha, \alpha$ -difenil  $\beta$ -pikrilhidrazil szerkezetét spektroszkópiailag, páratlan elektron jelenlétét a termékben paramágneses rezonancia méréssel bizonyítottuk be.



I r o d a l o m

1. A.Prevest-Bernas, A.Chapiro, C.Cousin, Y.Landler, M.Magat:  
Disc.Far.Soc. N<sup>o</sup> 12,98 /1952/
2. K.Dziewonsky, M.Russocki: Z.I, 969 /1930/
3. V.V.Nyekraszov: Rukovodstvo k malomu praktikumu po organyicseszkoi  
himii. (Goszhimizdat, Moszkva) 1950. 229.old.
4. R.H.Poirier, F.Benington: J.Am.Chem.Soc. 74, 3192 /1952/

Érkezett 1959.május 28.







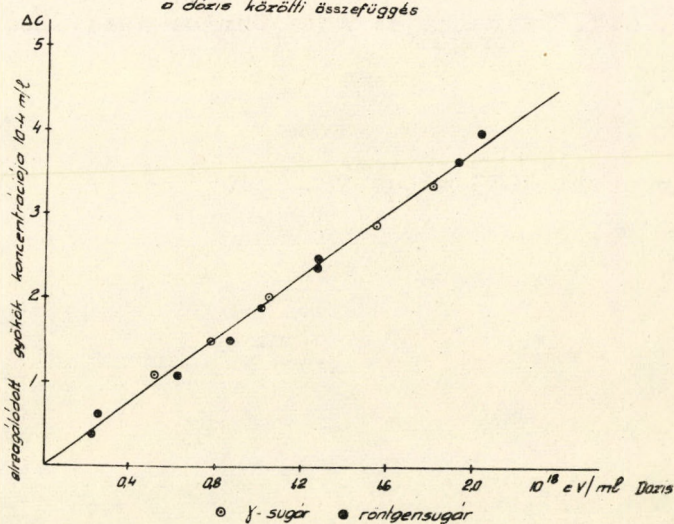
VIZ RADIOLIZISEKOR KELETKEZŐ SZABAD GYÖKÖK KÖZVETLEN MENNYISÉGI  
MEGHATÁROZÁSA STABILIS SZABAD GYÖK SEGÍTSÉGÉVEL  
/Előzetes közlemény/

G.V.Putirszkaja, Á.I.Csernova<sup>‡</sup>, Matus Lajosné

Ionizáló sugárzások hatására vízben keletkező szabad gyökök mennyiségi meghatározására szolgáló összes módszerek a vízben oldott vegyületek változásainak meghatározásán alapszanak, amelyek a víz radiolízis-termékeinek hatására következnek be. Egész sor szerves és szervetlen vegyületet vizsgáltak, amelyek képesek szelektíven reagálni vagy hidroxil-, vagy pedig hidrogén-gyökökkel /1,2/. Mind a mai napig nem sikerült a víz radiolízisekor keletkező szabad gyökök mennyiségét közvetlenül mérni, mivel nem voltak ismeretesek vízben oldódó stabilis szabad gyökök, amelyek a keletkező szabad gyökökkel gyakorlatilag aktiválási gát nélkül reagálhattak. Szerves vegyületek sugárhatáskémiájában ismeretes a sugárzások hatására keletkező szabad gyökök közvetlen meghatározásának módszere  $\alpha$ ,  $\alpha$ -difenil  $\beta$ -pikrilhidrazil (DPPH) segítségével /3,4/. Ezt a szabad gyököt elterjedten használják a szerves kémia más területein is szabad gyökök "elfogására" és kinetikai mérések végzésére.

Vizes oldatok vizsgálata céljából a DPPH analógját két szulfo-csoport bevitelével állítottuk elő, a fenilgyűrűkbe para helyzetben /5/. Ez a gyök jól oldódik vízben, eléggé stabilis, nem dimerizálódik oldatban, intenzív ibolya színű, ami lehetővé teszi mennyiségi meghatározását kolorimetrikus úton. Az új szabad gyöknek két

*Szabad gyök koncentráció csökkenése és a dózis közötti összefüggés*



1. ábra

<sup>‡</sup>Fizikai Kémiai (Karpov) intézet. Moszkva



abszorpciós maximuma van 340 és 520 m $\mu$ -nál; jellemző tulajdonsága, hogy nem szelektív, egyformán reagál minden szabad gyökkel, beleértve az OH $\cdot$  és H $\cdot$  gyököket is.

Sugárhatáskémiai vizsgálatainkhoz háromszor desztillált vízzel készítettünk oldatokat, a kolorimetrikus méréseket SZF-4 spektrofotométer segítségével végeztük el. A vizsgált oldatokban a szabad gyök koncentrációja 10<sup>-3</sup> mól/lit volt. Gamma-sugárforrásul <sup>60</sup>Co szolgált 24,7 r/sec dózismagysággal; röntgensugárforrásul "Stabil-250" készülék, amely 15 milliamperrel és 200 kV-on 12,6 r/sec dózismagyságot adott. Minden esetben besugárzás előtt a vizes oldatokon egy órán át oxigénmentesített nitrogént buborékolattunk át. A kísérleti eredményeket az 1. ábra mutatja, ahol az abszcisszán a dózis elektronvoltokban, az ordinátán pedig az elreagálódott gyökök koncentrációja van ábrázolva.

Gamma- és röntgensugárzások esetében a folyamat hatásfoka ugyanaz, G<sub>H,OH</sub> = 11,5 molekula/100 eV elnyelt energiára, ami azt mutatja, hogy a reakciókban a víz bomlástermékein kívül gerjesztett molekulák is résztvesznek. Kísérleteinket folytatjuk.

### I r o d a l o m

1. J.L.Seichtmann, Á.Á.Krasznovszkij, I.V.Verescsinszkij:  
Dokladi A.N.SzSzSzR. 74, 767 /1950/
2. V.D.Orechov, A.I.Csernova, M.A.Proszkurnyin:  
Szbornyik rabot po radiacionnoj himii. (Izd.A.N.SzSzSzR.Moszkva) 1955.85.o.
3. A.Prevost-Bernas, A.Chapiro, C.Cousin, Y.Landler, M.Magat:  
Disc.Far.Soc. N<sup>o</sup> 12,98 /1952/
4. V.A.Kronhaus, H.Sz.Bagdaszarián:  
Szbornyik "Gyejsztviye ionizirujuscsih izlucsenyij na nyeorganyicseszkiye i organyicseszkiye szisztémi" (Izd.A.N.SzSzSzR Moszkva) 1958, 205.old.
5. G.V.Putirszkája: Acta Chmica Acad. Sc. Hung. sajtó alatt.

Érkezett 1959.május 28.



Kiadásért felelős: Schay Géza igazgató

Megrendelve: 1959. IX. 10. Pédány szám: 330

Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok  
szerint 18,5 (A/5) ív terjedelemben 47 ábrával

FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT

Felelős: Heitter Imre

9-1212







